

**Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava**  
**Fakulta elektrotechniky a informatiky**  
**Katedra telekomunikační techniky**

**Vliv stárnutí na parametry luminoforu**  
**Effect of Ageing on Luminophores`Parameters**

**2014**

**Jan Wasserbauer**

## Zadání bakalářské práce

Student:

**Jan Wasserbauer**

Studijní program:

B2647 Informační a komunikační technologie

Studijní obor:

2601R013 Telekomunikační technika

Téma:

**Vliv stárnutí na parametry luminoforů**  
**Effect of Ageing on Luminophores' Parameters**

Zásady pro vypracování:

1. Rozbor norem souvisejících s elektrickým stárnutím polymeru/luminoforu.
2. Realizace a návrh měřicí soustavy pro měření změn vodivosti polymeru/luminoforu v závislosti na čase a okolních podmínkách.
3. Vyhodnocení naměřených dat.

Seznam doporučené odborné literatury:


Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Josef Svatuška**

Datum zadání: 01.09.2013

Datum odevzdání: 07.05.2014

  
\_\_\_\_\_  
doc. Ing. Miroslav Vozňák, Ph.D.  
vedoucí katedry

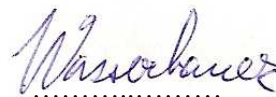


  
\_\_\_\_\_  
prof. RNDr. Václav Snášel, CSc.  
děkan fakulty

## Prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou/diplomovou práci vypracoval samostatně. Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Ostravě dne: 7. května 2014



.....  
podpis studenta

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval Ing. Josefovi Svatuškovi za téma bakalářské práce a Ing. Janu Látalovi za odbornou pomoc a konzultaci při vytváření jejího obsahu.

## **Abstrakt**

Bakalářská práce se zabývá změnami vlastností luminoforu a vodivých polymerů v závislosti na jejich stáří. Zkoumaná látka, polyanilin, se díky svým vlastnostem z těchto materiálů jeví jako nejvhodnější a má stále větší spektrum využití. Pro sledování změn polyanilinu byla provedena měření odporu a propustnosti. K sestrojení měřících pracovišť byly použity prvky Thorlabs a sběr dat byl prováděn po dobu dvou měsíců. Naměřená data byla následně zpracována statistickými metodami pro získání údajů, které nejlépe popisují chování těchto materiálů.

## **Klíčová slova**

Luminofony, vodivé polymery, polyanilin, nanostruktura, optické vlákno, odpor, propustnost

## **Abstract**

The bachelor thesis deals with the changes in the properties of luminophor and conductive polymers depending on their age. Tested fabric polyaniline thanks to its properties, is one of these materials, which appears to be best and has a growing range of application. For monitoring changes of polyaniline was carried out measurements of resistance and permeability. To construct the measuring sites were used Throlabs elements and data collection was carried out over a period of two months. The measured data was subsequently analyzed using statistical methods to obtain data, which will best describe the behavior of these materials.

## **Key words**

Luminophores, conductive polymers, polyaniline, nanostructure, optical fiber, resistance, permeability

## Seznam použitých symbolů

Symbol	Jednotky	Význam symbolu
$n_1$		Index lomu pláště
$n_2$		Index lomu jádra
$n_0$		Index lomu prostředí, ze kterého vstupuje paprsek do jádra
$\alpha$	Stupně	Úhel pod kterým paprsek dopadá na čelo materiálu
$\alpha'$	Stupně	Úhel, pod kterým se paprsek lomí jádrem
$\beta$	Stupně	Úhel, pod kterým paprsek dopadá na optické rozhraní
$S$	Metry	Délka paprsku v jádře
$T$	Nanometry	Propustnost
$R$	Nanometry	Odrazivost
$\lambda$	Nanometry	Vlnová délka
$P_a$	Hektopascal	Atmosférický tlak
$\Phi$	Procento	Vlhkost
$\bar{y}$	Kiloohm	Vážený průměr

---

$\bar{\Delta}$

Kiloohm

Absolutní přírůstek

$\bar{k}$

Koeficient růstu

$r$

Korelační koeficient

---



## Seznam použitých zkratk

Zkratka	Význam
<b>CRT</b>	Catode ray tube
<b>RGB</b>	Red green blue
<b>OLED</b>	Organic light-emitting Diodes
<b>RFID</b>	Radio frequency Identification
<b>PANI</b>	Polyaniline
<b>EDOT</b>	3,4-ethylenedioxythiopen
<b>PEDOT</b>	3,4-ethylenedioxythiopen
<b>PSS</b>	Polystyrenesulfonová kyselina
<b>PEDOT:PSS</b>	Spojení PEDOT a PSS
<b>NA</b>	Numerická apertura
<b>SMF</b>	Singlemódové vlákno
<b>MMF</b>	Multimódové vlákni
<b>LD</b>	Laserová dioda
<b>LED</b>	Light-emitting diode
<b>PN</b>	Fotodioda s PN přechodem
<b>PIN</b>	Fotodioda s intrinsickou vrstvou
<b>UV</b>	Ultrafialové záření
<b>ADP</b>	Avalanche photodiodes
<b>HCL</b>	Kyselina chlorovodíková
<b>PANI/CSA</b>	Vysoce vodivá generace PANI využívající fenolu
<b>FTIR</b>	Spektroskopická technika založená na Furierově transformaci
<b>XPS</b>	spektroskopická metoda měřící prvkové složení, XRD
<b>EB</b>	Emeraldinová báze
<b>XRD</b>	metoda ke změření průměrných rozestupů mezi vrstvy nebo řády atomů a vodivostních měření

# Obsah

Úvod.....	- 12 -
1 Luminofor .....	- 13 -
2 Vodivé polymery .....	- 14 -
2.1 Polyacetylen .....	- 16 -
2.2 Polyanilin .....	- 16 -
2.2.1 Morfologie polyanilinu.....	- 17 -
2.2.2 Stárnutí PANI.....	- 20 -
2.2.3 Optické vlastnosti PANI.....	- 21 -
2.3 Polypyrrol.....	- 22 -
2.4 Polythiofeny .....	- 23 -
2.5 Luminiscence .....	- 23 -
2.5.1 Fluorescence.....	- 24 -
2.5.2 Fosforescence .....	- 24 -
2.6 Využití vodivých polymerů.....	- 24 -
3 Optická vlákna.....	- 25 -
3.1 Princip optických vláken .....	- 25 -
3.2 Numerická apertura .....	- 26 -
3.3 Některé výpočty pro optická vlákna.....	- 26 -
3.4 Typy optických vláken .....	- 27 -
3.4.1 Jednovidové vlákna .....	- 27 -
3.4.2 Mnohovidové vlákna.....	- 27 -
3.5 Typy disperzí vláken .....	- 27 -
4 Zdroje optického záření.....	- 29 -
4.1 LD - laser.....	- 29 -
4.2 Elektroluminiscenční dioda - LED .....	- 29 -
4.3 Halogenové žárovky.....	- 30 -
5 Detektory optických signálů.....	- 31 -
5.1 PN fotodiody .....	- 31 -
5.2 PIN fotodiody.....	- 31 -

5.3	ADP lavinové fotodiody.....	- 32 -
6	Praktické měření.....	- 33 -
8.1	Měření PANI odporu.....	- 34 -
8.1.1	Statistické vyhodnocení naměřených hodnot odporu.....	- 36 -
8.2	Měření propustnosti.....	- 43 -
	Závěr .....	- 48 -
	Použitá literatura .....	- 49 -
	Seznam příloh.....	- 51 -

## Úvod

Představme si látku, která je schopná pohltit energii a vyzářit jí ve formě světla. Aniž si to většina z nás uvědomuje, setkáváme se s ní dnes a denně. Touto látkou je luminofor a nachází se například v zářivkách, televizních obrazovkách, počítačových monitorech a v mnoha dalších aplikacích. Důležitým pojmem, který se pojí s touto látkou je luminiscence. Ta představuje samotný jev, při kterém vzniká světlo v luminoforech.

Vlastnosti světla jsou klíčovým pojmem při hodnocení kvality luminiscence a tedy samotného luminoforu.

Nejlepší volbou pro zkoumání chování luminoforu se jeví látka nazývaná polyanilin a to zejména díky jeho stabilitě, možnosti změny vodivosti, schopnosti reagovat na vnější podmínky a environmentální stálosti.

Cílem této práce je posoudit, jakým způsobem se mění polyanilinová vrstva v závislosti na čase. V souvislosti s touto problematikou a jejím obeznámením byly následně sestaveny měřicí soustavy, které slouží k zjištění chování látky. Tyto soustavy jsou přejaty z dřívějších výzkumů od vedoucího práce. Při měření odporu bylo kontinuálně posbíráno větší množství měřených dat pro větší množství vzorků, které byly vyrobené za stejných podmínek. Tyto hodnoty byly pak pomocí statistických metod zejména metody nejmenších čtverců vyhodnoceny a upraveny tak, aby bylo chování vrstvy možné popsat s maximální přesností. Výsledky měření jsou podkladem pro další výzkum.

Měření propustnosti bylo také rozšířeno o dvojnásobný počet vzorků, při kontinuálním proměřování a probíhalo paralelně při měření odporu vzorků. Toto měření má také značný přínos pro výrobu homogenní vrstvy, která je dále účelná pro další výzkumy.

Práce je postavena na podrobnějším popsání problematiky, aby pro čtenáře bylo možné nejlépe pochopit základní principy a vlastnosti využití při měřeních. Kapitola číslo 1. slouží k popsání luminoforů a oblastí, ve kterých byly zpočátku luminofory využívány. Kapitola číslo 2. se zabývá vodivými polymery, jejich typy, morfologií, způsoby výroby, stárnutím, optickými vlastnostmi a vzájemným porovnáním. Následně tři další kapitoly, tedy kapitola 3. 4. a 5. se zabývají optickými vlákny, jejich principy, dělením, typy disperzí. Dále pak optickými zdroji a přijímači. V kapitole 6. se věnuje popisem jednotlivých měření, způsobu proměřování a vyhodnocením výsledků, které plynou z vykreslených grafů závislostí vzorků. Měření obsahují fotografické znázornění pracovišť a ukázky výsledků měření.

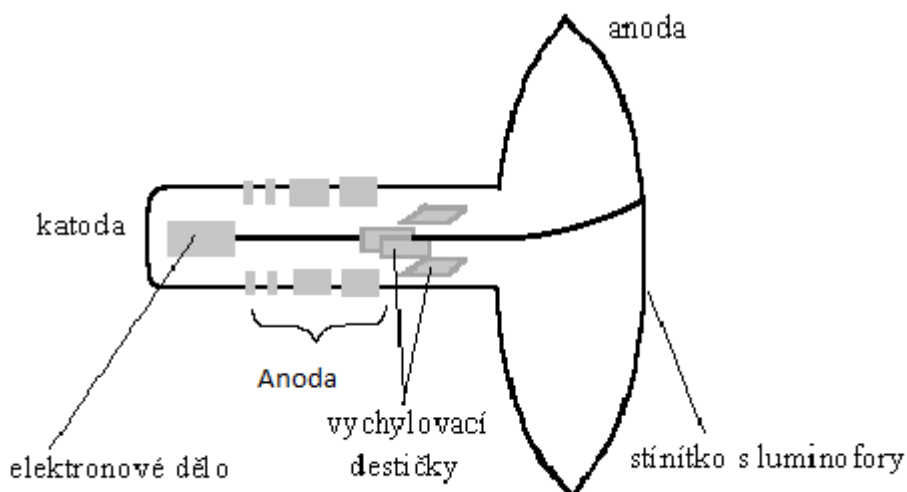
V závěru je zhodnocení a vytyčení základních faktů, které plynou z vyhodnocených výsledků měření polyanilinových filmů.

# 1 Luminofor

Luminofony se vyrábí z oxidů, sulfidů a křemičitanů. Obsahují aktivátor, což je látka která je součástí procesu pro generování optického záření a má za úkol prodloužit dobu luminiscence, také může ovlivnit vlastností samotného světla jako je barva a svítivost. Aktivátory představují drahé kovy jako například zlato, stříbru, měď, nebo sloučeniny.

Luminofony se využívaly především ve starších zobrazovacích jednotkách jako je například osciloskop, nebo velký a těžký, katodový CRT monitor. Dnes díky objevení vodivých polymerů ovšem spektrum jejich využití narůstá. Mohou se hodit například v senzorové optice, fotovoltaice, nebo i elektrotechnice. [11][12]

Na obrázku Obrázek 1.1: lze vidět, jakým způsobem pracuje běžný CRT monitor. Obraz je sestaven ze tří elektronových paprsků pocházejících z elektronových děl, které jsou usměrňovány pomocí elektromagnetického pole vycházejícího z usměrňovací cívky. Následně paprsky směřují k horizontálním a vertikálním vychylovacím destičkám, kde jsou nasměrovány na požadované místo obrazovky. Takto nasměrovaný proud elektronových paprsků dopadá na stínítko, které zajišťuje, aby odpovídající elektronový paprsek dopadl na určitou RGB barvu luminoforu. V tomto momentě dochází vytvoření proudů světla a rozsvícení bodu obrazovky. Tímto způsobem jsou posléze rozsvíceny všechny body obrazovky. Jelikož luminofor způsobí spíše záblesk světla, je tedy nutno cyklicky body na obrazovce znovu vysvětit. S tímto se váže parametr zvaný obnovovací frekvence, což je číslo, které udává kolikrát se obnoví obrazovka za jednotku času. Pokud například zvýšíme rozlišení obrazovky, klesne obnovovací frekvence. Tedy velikost rozlišení je nepřímo úměrná růstu obnovovací frekvence.[12][13]



Obrázek 1.1: Luminofony nacházející se ve starších CRT

## 2 Vodivé polymery

Polymery jsou složeny z mnoha jednotlivých částí, které se řetězí za sebou. Jsou to látky, které řadíme mezi organické, to znamená, že jejich základem je uhlík a vodík. Polymery se využívají především díky své nízké hustotě snadné opracovatelnosti, stabilitě, tepelné i elektrické izolační schopnosti, pevnosti a hmotnosti.

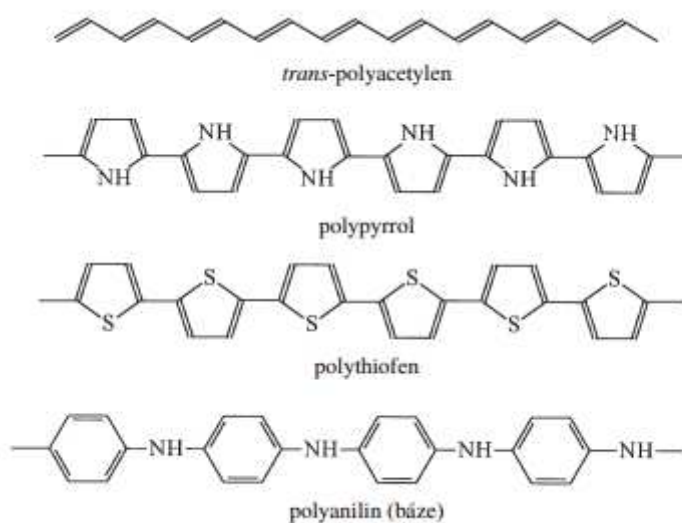
Vše se ale změnilo v roce 1970, kdy na Tokijském institutu technologie byl čistou náhodou korejským studentem vytvořen tenký film plastu, který připomínal svým vzhledem hliníkovou fólii a jevil známky vodivosti. Tento objev byl však nakonec připsán učiteli onoho studenta, který tento jev dále studoval a následně v roce 1977 sepsal první studii. Shirakawa, Alan MacDiarmid a Alan Heeger dostali Nobelovou cenu za chemii v roce 2000. díky této vlastnosti.[1]

První myšlenky vedly k tomu, že by bylo možné tyto látky využít k náhradě kovů provedení elektrické energie. Dnes se však využívají nejčastěji pro své polovodičové vlastnosti. Dalším použitím je například v OLED displejích, nebo pro RFID čipy.

Vodivé polymery spojují dobré mechanické vlastnosti s chováním typickým pro polovodiče. V závislosti na okolí dokážou měnit své fyzikální vlastnosti, díky čemuž se jim říká „inteligentní materiály.“ Vodivost těchto materiálů je dodána procesem který se nazývá dopování. Ten slouží k vytvoření nositelů nábojů, které slouží k přenosu náboje. Vodivost těchto materiálů je sice menší než u kovů, nicméně vyrovná se vodivosti běžných polovodičových součástek.

Základem vodivých polymerů je stejně jako u jiných organických materiálů kostra, která se skládá ze střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb. Takový stav se nazývá konjugovaný systém. Tento systém obsahuje energeticky relativně malou elektrickou díru, která umožňuje vznik polovodičových a metalických vlastností.

V současné době je možné vyrobit velkou škálu polymerů, které mají vodivé nebo polovodičové vlastnosti. V praxi se jich využívá pouze zlomek, většinou takové, které mají určité speciální vlastnosti.[1][4][3][6][9]



Obrázek 2.1: Chemická stavba vybraných typů vodivých polymerů[9]

Obrázek 2.1: ukazuje chemické stavby některých vybraných vodivých polymerů, které jsou jak bylo popsáno výše tvořeny systémem konjugovaných vazeb. Samozřejmě nezbytným předpokladem vodivosti je přítomnost nosičů nábojů, které zprostředkovávají jejich přenos po řetězci.

Tabulka 2.1: Porovnání elektrické vodivosti u několika organických polymerů s anorganickými látkami [3][9]

Typ anorganické látky	Typ organického polymeru	Měrná vodivost, S [1/cm]	
stříbro, železo, měď, bizmut	dopovaný polyacetylen	$10^3$ - $10^6$	kovy
	<b>polypyrrol</b>	$10^0$ - $10^3$	
germánium	<b>protonovaný polyanilin</b>	$10^{-3}$ - $10^0$	
křemík	trans-polyacetylen	$10^{-6}$ - $10^{-3}$	polovodiče
	polyethylen cis-polyacetylen	$10^{-9}$ - $10^{-6}$	
sklo	<b>polyanilinová báze</b>	$10^{-12}$ - $10^{-9}$	izolanty
diamant	polyvinylchlorid polystyren	$10^{-15}$ - $10^{-12}$	
síra, křemen	polytetrafluoroethylen jantar	$10^{-18}$ - $10^{-15}$	

Tabulka 2.1:) ukazuje srovnání některých anorganických látek s různými typy vodivých polymerů v závislosti na vodivosti. Z tabulky lze také dále vyčíst, které látky svou vodivostí spadají pod izolanty, polovodiče, nebo vodiče.

### 2.1 Polyacetylen

Je to první syntetizovaný polymer schopný vést elektrický proud. První připravená látka tohoto druhu byla roku 1898 a měla povahu voskovité látky. Tak jako většina polymerů sám o sobě je nevodivý, je proto třeba provést dopování. V roce 1974 byla poprvé tato látka vytvořena inovativní metodou, která dala výsledné molekule úplně nové vlastnosti.

Tento postup á za následek že produkt má měděné zbarvení a nazývá se cis-polyacetylen. Existuje také trans-polyacetylen, který má formu stříbrného filmu.[1][9]

### 2.2 Polyanilin

Základním stavebním prvkem je anilin, který byl poprvé syntetizován v roce 1826. Je to pravděpodobně nejstarší polymer, který byl vytvořen a stalo se tak při studiu chemických vlastností anilinu. Existuje v několika formách, které se liší stupněm oxidace či protonace. Chemickými úpravami lze získat formy s rozdílnou chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi. Nejčastěji se vyskytuje v přechodu mezi vodivou zelenou a nevodivou modrou formou. Vyrábí se ve dvou základních formách a to v granuální a ve formě nanotrubiček. Granuální forma vzniká při výrobě ve velmi kyselém prostředí, v druhém případě se jedná o výrobu v prostředí čisté vody.[3]

Tento materiál disponuje poměrně velkou vodivostí okolo  $4 \text{ S cm}^{-1}$ . Tato vodivost může být ovlivněna magnetickým, nebo elektromagnetickým polem. Při výrobě můžeme polyanilin vystavit působení alkálií, což změní jeho vodivost, ta se pohybuje v rozmezí jednotek  $\text{S cm}^{-1}$  až  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ .

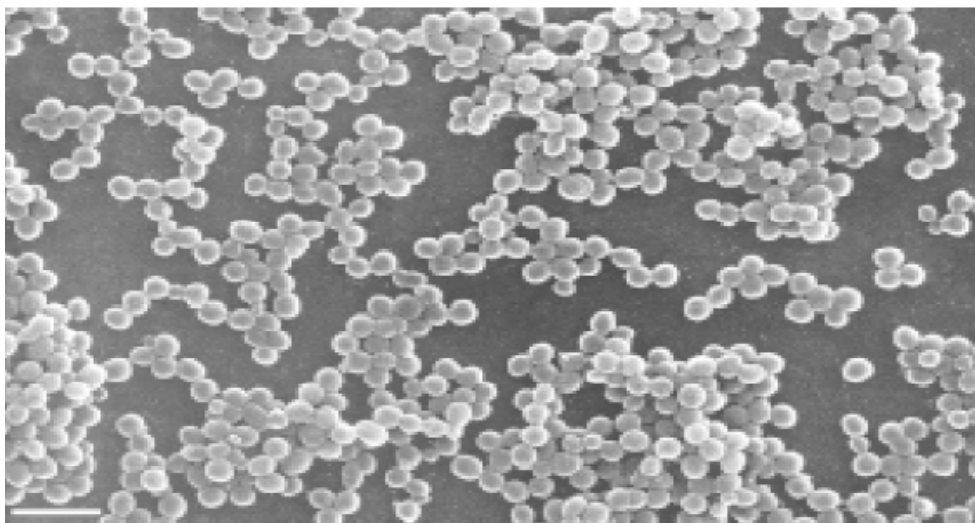
Polyanilin (PANI) je nevýhodný v tom, že se s ním hůř manipuluje a má horší rozpustnost v běžných rozpouštěcích látkách. Hůře se opracovává a je netavitelným materiálem. Naopak mezi jeho velké klady patří jeho stabilita, což vzhledem k jeho vodivosti z něj dělá dominantní látku mezi vodivými polymery. Dále pak poměrně jednoduchá výroba.[4][3]

Polyanilin se vyrábí oxidací anilinu peroxydvojsíranu amonného v kyselém vodném prostředí. Dojde k reakci exotermní povahy, která probíhá na vzduchu při laboratorní teplotě. Praktické provedení zahrnuje rozpuštění 2,59g anilin hydrochloridu v 50 ml vody a separátně smícháme 5,71g peroxydvojsíranu amonného opět v 50 ml vody. Následně oba dva připravené roztoky spolu smícháme. Směs po chvíli postupně zmodrá, následně jakmile se dokončí polymerace, zezelená. Délka polymerace při laboratorní teplotě činí zhruba 10 minut. Po této uplynulé době sraženinu odfiltrujeme a propláchneme zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a



následně acetonem. Produkt následně necháme proschnout na vzduchu, případně lze dosušit v 60 stupních celsia ve vakuu. Takovýto polyanilin hydrochlorid má konduktivitu  $5 \text{ S cm}^{-1}$ . Kdybychom do reakční směsi při oxidaci anilinu ponořili libovolný předmět stálý v kyselém prostředí (například laboratorní sklíčko), pokryje se na povrchu vodivým polyanilinovým filmem. Když bychom přidali do polymerační směsi polymer, který je ve vodném prostředí rozpustný (např. 2 hm% polyvinylpyrrolidonu), získáme místo sraženiny koloidní polyanilinovou disperzi, která připomíná při běžném pohledu roztok a lze jí libovolně ředit. [1][4][9]

Na následujícím obrázku Obrázek 2.2: jsou k vidění polyanilinové částice připravené disperzní polymerací anilinu. Úsečka v levém dolním rohu představuje  $1 \mu\text{m}$ .



Obrázek 2.2: Polyanilinové částice[6]

### 2.2.1 Morfologie polyanilinu

V závislosti na typu organizace částic, může být polyanilin vyroben v několika různých formách, jako jsou například granule, nebo nanovlákná. Dále také pak při správném výrobním procesu je možné získat nanotrubičky. Další druhy morfologie vyžadují použití určité formy při výrobě. Zde jsou zahrnuty tenké filmy a potahy, koloidní nanočástice a další komplexní struktury, jako jsou například nanokartáčky. Některé rozměry v různých nanostrukturách jsou si podobné. To se týká nanovláken a koloidních částí, poloměrů, nebo tloušťky nanotrubičkových zdí, nebo potažených filmů. Všechny tyto případy sdílí podobné rozměry, které se liší v závislosti na experimentálních podmínkách, typicky v rozsahu 50-250nm a zdá se, že jsou úměrné molekulové hmotnosti PANI řetězců. Tyto skutečnosti poukazují na strukturální podobnosti všech nanostruktur polyanilinu. Nanostrukтуры vznikají přímo při výrobě, tedy při oxidaci anilinu a jsou stále více využívány při povrchových modifikacích materiálů. Nacházejí uplatnění při výrobě senzorů, jako antikorozní ochrana kovů a v poslední době také v biotechnologiích a lékařství. Poznání a pochopení nanostruktur vytvářených vodivými polymery tak má zásadní význam při vývoji nových materiálů.

Ve většině jednoduchých případech se oxiduje anilin vhodným oxidačním činidlem jako je například APS, což je peroxodisíran amonný, ve vodě při pokojové teplotě. Kyselina sírová je vedlejším produktem a zvyšuje kyselost při oxidaci. Tento proces může být modifikován v rozličných způsobech přípravy nanovláken nebo nanotrubiček. Kyselost řídí podíl mezi neutrálními anilinovými molekulami a anilinovými kationty a protonaci a deprotonaci. Mezi produkty a PANI řetězce jsou klíčovým faktorem při přípravě nanostruktur. Anilinové oligomery jsou vyráběny při nízké kyselosti,  $\text{pH} > 3,5$  a následná polymerace anilinových kationtů probíhá v kyselém prostředí.  $\text{pH} < 2,5$ . [3][10]

### 2.2.1.1 Granule

Granulovaná struktura je nejtypičtější morfologie polyanilinu získaná vysrážením polymerizací za použití oxidantů a vysoké koncentrace anilinu za přítomnosti silné koncentrace kyseliny typicky HCL při  $\text{pH}$  menším než 2,5. Uskupení granulí předpokládá náhodnou agregaci částic. Tato situace vzniká při vysoké koncentraci částic, které jsou vytvořeny během krátkých časových úseků, což představuje typické podmínky pro vytvoření vodivého polyanilinu. Agregace částic způsobí vznik první granule z PANI řetězců. PANI je ovšem špatně rozpustný ve vodě, nicméně nerozpustné tzv. hydrofobní částice jsou absorbovány hotovými granulemi a spouští růst dalších granulí. Granulová morfologie odpovídá konceptu vodivých ostrůvků, často používaných ve vodivých polymerech. Tento model obsahuje vysoce vodivé oblasti, vykompenzované uspořádanými řetězci vloženými mezi méně vodivé neuspořádané oblasti. [9][10]

### 2.2.1.2 Nanovlákná

Nanovlákná jsou jednorozměrné objekty s typickými rozměry desítek nanometrů. Patří mezi nejčastěji pozorované morfologie vodivých polymerů, také označovaných jako nanodráty. Jejich průměr se pohybuje od 20 do 100nm a délka do několika nanometrů. Nanovlákná jsou často rozvětvené a vytvářejí síť, pole, svazky a také složitější hierarchické struktury. Za příznivých podmínek anilinové částice vytvoří stohy stabilizované interakcí mezi fenazinem obsahujícím oligomery. Polyanilinové řetězce pak rostou kolmo ze stohu anilinových částic a vytvoří tělo nanovlákná. Předpokládá se, že poloměr nanovláken je úměrný délce PANI řetězců. Z toho důvodu, se poloměr snižuje v závislosti na rostoucí teplotě stejně jako molekulární hmotnost PANI řetězců. Existují čtyři základní metody výroby nanovláken chemickou oxidací anilinu[10]:

- Rozdělovací technika
- Reakce rychlo-smíšením
- Mezifázová polymerace
- Osázení

### **2.2.1.3 Nanotrubičky**

Nanotrubičky jsou také jednorozměrné. Od nanovláken se liší pouze tím, že mají vnitřní dutinu o průměru desítek až stovky nanometrů. Jejich délka je obdobná jako u nanovláken, činí několik nanometrů. Nanotrubičky jsou jedny z nejzajímavějších morfologií polyanilinu. Na rozdíl od nanovláken je u nanotrubiček pro růst potřebná jakási šablona. Pro ověření existence dutiny se používá transmisní elektronová mikroskopie. Průměr dutiny je obvykle mezi 10 až 150 nanometry. Z druhé strany tloušťka stěn je stanovena na základě experimentálních podmínek, typicky 50 až 200 nanometrů. Stěny mohou mít granulární morfologii, nebo mohou být kompaktní. V prvním případě jde směrový růst směrem od dutiny vidět. Nanotrubičky mohou být rovné, nebo mírně zakřivené a výjimečně se mohou větvit. Ve skutečnosti totiž mohou být vytvořeny z objektů různých morfologií, které mohou zahrnovat duté nanosféry i granule v důsledku kyselosti během oxidace anilinu. Jejich produkce se opět dělí na několik metod. [10]

### **2.2.1.4 Koloidní částice**

Koloidní částice jsou vyráběny polymerizací anilinu v přítomnosti vhodných ve vodě rozpustných polymerů, nebo stabilizátorů nanočástic. Mohou mít různé tvary a velikosti od 100 až po 500 nanometrů. Mají kompozitní charakter. Koloidní nanočásti jsou produkovány, jak bylo zmíněno výše za přítomnosti vhodného vodě rozpustného polymeru. Pojem „disperzní částice“ se používá jako synonymum a proces se nazývá disperze polymerace. Podle definice monomer v takové polymeraci je mísitelný s reakční směsí, ale výsledný produkt není rozpustný. Tedy po vysrážení je makroskopické separaci polymeru zabráněno přítomností stabilizátoru. Částice anilinu následně spustí růst řetězců vodivého polymeru koloidní částice. Interakce mezi částicemi a stabilizátory je fyzikální povahy a nemusí zahrnovat chemické děje. Vztah mezi koloidními částicemi a PANI potahy říká, že poloměr koloidních částic je blízký tloušťce potahu vzniklých za stejnou dobu. [10]

### **2.2.1.5 PANI film**

Polyanilinové řetězy rostou z částic absorbovaných u plochých pevných povrchů ponořených do reakční směsi. Tyto materiály však musí být stabilní vůči podmínkám, které se nachází uvnitř reakčních směsí. Výsledné filmy mají strukturu kartáčků, které mohou být jednotné, nebo kulové. Typická vrstva těchto povrchů se pohybuje zhruba mezi 50 až 250 nanometry. Pevný povrch ponořený do reakční směsi získá pokrytí PANI vrstvou. Tento postu se obvykle provádí v kyselém prostředí používaném pro přípravu standardního PANI. Někdy se tento jev nazývá jako adsorpce polymerace anilinu. [10]

### 2.2.1.6 Ostatní morfologie

Mnoho dalších morfologií jako nanopásky, nanokartáčky mohou být produkovány měněním pH profilu při oxidaci anilinu, nebo změnou reakčních podmínek v oxidaci anilinu. Nanokartáčky se získají z radiálně orientovaných nanovláken, samozřejmě v souvislosti s nanovláknem jsou výsledkem růstu vedeného nějakou šablonou. Dvou rozměrné struktury jako nanodeštičky, nebo trojrozměrné kostičky mohou být také připraveny pomocí určité šablony. Mnohé z morfologií nesou svůj název na základě podobností s určitými objekty v přírodě, protože příroda je vždy velkou inspirací pro vědu.[10]

## 2.2.2 Stárnutí PANI

Polyanilin se dělí do dvou generací. První generace, jejíž představitel byl PANI-HCL. Jak už vyplývá z názvu, při výrobě bylo použito kyseliny chlorovodíkové. Tato první generace byla zpočátku nerozpustná a tudíž nezpracovatelná. Nicméně od roku 1992 bylo dosaženo jistého pokroku díky objevení PANI/CSA, která využívala phenolu. To vedlo k usnadnění výroby vysoce vodivého PANI-CSA. Dalším pokrokem bylo dosaženo v syntéze emeraldinové oblasti EB, sloužící jako dopovací látka a výsledný produkt se tak přiblížil některými svými vlastnostmi ke kovům. Tedy vznikla druhá generace, jejíž patriarchou je PANI-CSA. Následně byl proveden výzkum, který porovnával dopad stárnutí pro obě tyto generace. Stárnutí bylo provedeno za sedmi různých teplot ve vzduchu, následně při teplotě 135 stupňů v suchém dusíku a také ve vodě s přítomností dusíku.

K posouzení bylo použito elementární analýzy, FTIR, což je označení pro experimentální spektroskopickou techniku založenou na Furierově transformaci, XPS spektroskopická metoda měřící prvkové složení, XRD, což je metoda ke změření průměrných rozstupů mezi vrstvy nebo řády atomů a vodivostních měření.

Byly zjištěny hlavní tři degradační procesy. Prvním je dedoping látky. Druhým je oxidace/hydrolýza/štěpení PANI řetězců a vazeb a třetím je rozšiřování.

Jak ukázaly testy, s ohledem na chemickou degradaci bylo zjištěno, že první degradační proces je závislý na PANI protonaci, zatímco zbylé dva se zdají být způsobeny termo-oxidačním stárnutím. U PANI-HCL bylo zjištěno, že podíl degradace pro HCL činí pouze 10% celkového zestárnutí. Pro PANI-CSA termální degradace vedla k dekompozici na celky, které poškodily PANI skrze sulfonaci, nebo chemické rozšiřování.

Změny ve struktuře u obou generací byly podobné a došlo k poklesu stupně krystality. Vysvětlení těchto strukturálních změn je heterogenním procesem, ve kterém přednostní poškození amorfni části je následováno značným poklesem množství krystalitu.

S ohledem na vodivost je celková ztráta makroskopickým výsledkem komplexního procesu v mnoha měřících materiálu. Vodivost reprezentuje exponenciální pokles, který je nastavován výskytem méně vodivých cest ve vedení. Pokud je defekt vytvořen stárnutím na

daném řetězci, vodivost je skrz tento řetězec porušena. U vodivosti se jako důležitým procesem stárnutí ukazuje samotná oxidace/hydrolýza/štěpení vazeb.[16]

### 2.2.3 Optické vlastnosti PANI

Propustnost  $T(\lambda)$  a odrazivost  $R(\lambda)$  spektra PANI filmu byly měřeny při pokojové teplotě v rozsahu 200-2500nm s použitím počítačem řízeném dvou paprskovém spektrofotometru, který má nejistotou ve výši 1%. Čistý, křemíkový substrát, identický takovému, který byl použit při výrobě filmu, byl použit jako reference měření propustnosti. Měření odrazivosti bylo provedeno za použití AL-zrcadel, tedy zrcadlo s hliníkovou vrstvou na přední straně. Optické konstanty byly pak vypočteny použitím počítačového programu zahrnujícím upravené techniky. Absolutní hodnoty měřené propustnosti a odrazivosti v rozdílných vlnových délkách po korekci jsou dány jako [20]:

$$T_{exp} = \left( \frac{I_{ft}}{I_q} \right) \times (1 - R_q) \quad (2.1)$$

Kde  $I_{ft}$  a  $I_q$  jsou intenzity procházejícího světla skrz křemíkové filmy a  $R_q$  odrazivost křemíkového substrátu.

$$R_{exp} = \left\{ \left( \frac{I_{fr}}{I_{AL}} \right) R_{AL} R_q (1 + [1 - R_q]^2) \right\} - T^2 R_q \quad (2.2)$$

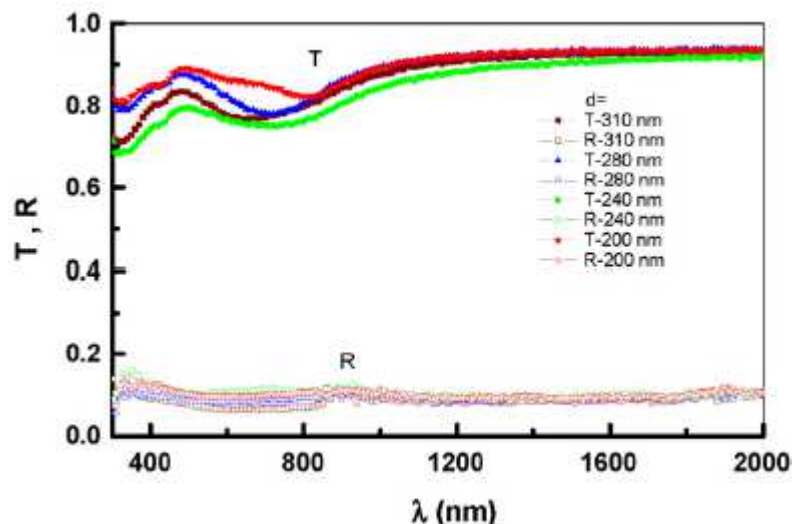
Kde  $I_{AL}$  je intenzita odraženého světla od AL-zrcadla.  $I_{fr}$  je intenzita světla odraženého vzorku dosahující reflektoru a  $R_{AL}$  je odrazivost AL-zrcadla.

Spektrální závislost propustnosti  $T$  a odrazivosti  $R$  při vlnových délkách 200-2500nm pro PANI rozdílné homogenity je znázorněna na následujícím obrázku Obrázek 2.3: , který ukazuje, že světlo není ovlivněno disperzí a při vlnových délkách větších jak 800nm se chová vrstva konstantně, stává se transparentní a žádné světlo není absorbováno, nebo rozptýleno. Při menší vlnové délce než 800nm vykazuje existenci absorpční oblasti.[20]

Optické konstanty jako je index lomu a absorpční index, byly určeny z absolutních hodnot měřené propustnosti a odrazivosti. Absorpční index byl dále použit k získání hodnoty absorpčního koeficientu  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.3)$$

Normální organické molekuly jako PANI vykazují charakteristiky optických anomálií v porovnání s anorganickými materiály a to díky jejich unikátní molekulární struktuře.[20]



Obrázek 2.3: Spektrální závislost propustnosti a odrazivosti[20]

## 2.3 Polypyrrol

První oxidace této látky byla popsána v roce 1887. Následně pak v roce 1916 byla publikována studie. Při oxidaci pyrrolu roztokem peroxidu vodíku v kyselém prostředí vzniká polymerní struktura. Touto reakcí vzniká amorfni látka, která se nazývá pyrrolová čern.

Tuto látku je možné mimo jiné připravit i elektrochemickou cestou. Tento postup vyžadoval, aby se polypyrrol připravoval z roztoku monomeru v acetonitrilu, nebo propylenkarbonátu s malým obsahem vody a samozřejmě s obsahem dopovací látky. Výsledkem byla dosažená měrná vodivost až  $100 \text{ S cm}^{-1}$ . K přípravě většího množství pak slouží chemická polymerizace, která jako oxidační činitel používá chlorid železitý

Kostra polypyrrolu je tvořena cyklickými strukturami, které pojí jednoduchá vazba. Materiál je však nevodivý. Vodivosti se pak dosahuje pomocí oxidace, během které dochází k změnám vazeb a k vzniku polaronů a bipolaronů. První vodivý polypyrrol byl vytvořen v roce 1979.[1][9][6]

## 2.4 Polythiofeny

Mluvit se o nich začalo zhruba kolem roku 1980. Pod hledáček odporníků padl jako první poly(3-alkyl-thiophen), který v tehdejší době vykazoval na poměry polymerů pozoruhodné vodivosti.

Mezi hlavní nevýhody těchto látek všeobecně patří zejména jejich nestálost a to zejména v podmínkách vysoké vzdušné vlhkosti. Tento problém byl v tomto případě částečně vyřešen přidáním kyslíku. Tento počín vedl k delokalizaci nosičů náboje uvnitř látky, a tím i k větší stabilitě.

Po přidání dalšího kyslíku vznikla sloučenina, která obsahuje dvojitý prstenec. Takto vzniklá látka vykazovala vynikající vlastnosti až na jednu. Tou byla neschopnost spojování do polymerů. Teprve prodloužením vrchního prstence bylo dosaženo úspěchu. Název této látky je 3,4-ethylenedioxythiopen (zkráceně EDOT a ve výsledném stavu PEDOT).

Následně byl PEDOT spojen s polystyrenesulfonovou kyselinou (PSS), čímž vznikla látka zvaná PEDOT:PSS. Tato látka vykazuje oproti ostatním vodivým polymerům vysokou měrnou vodivost  $G > 100 \text{ S cm}^{-1}$ . Tato látka je opticky transparentní a významná je tak její mechanická ohebnost.[1][4][2]

## 2.5 Luminiscence

Je to vstřebávání energie materiálem, a následným vybuzením elektronů do tzv. excitovaného stavu. Tedy jejich přechod do vyšší energetické hladiny. Doba, kterou elektrony stráví v tomto stavu po odpojení budící energie, ovlivňuje dosvit proudu světla, které je vybuzeno při přechodu elektronů zpět.

Podle povahy dodané energie existují různé typy luminiscence.

- chemoluminiscence - s využitím chemické reakce.
- termoluminiscence - s využitím teplotních změn
- bioluminiscence - s využitím biochemické reakce.
- triboluminiscence - s využitím mechanické energie
- rádioluminiscence - s využitím vysokoenergetického záření

Luminiscence se dále dělí podle doby, kterou zůstanou elektrony v excitovaném stavu na Fluorescenci a fosforescenci.[14]

### 2.5.1 Fluorescence

Doba excitace je  $t < 10^{-8}$  s., vzniká když je emise záření způsobena jedním, nebo více spontánními energetickými přechody. Fluorescence dala za vznik fluorescenční mikroskopii. Fluorescenční mikroskop je optický mikroskop využívající fluorescenci k zobrazení organických i anorganických struktur. V buněčné biologii je hojně využíván k identifikaci složek cytoskeletu. V mikrobiologii se využívá fluorescenční mikroskop k identifikaci různých bakteriálních rodů. Hlavní charakteristiky fluorescence jsou intenzita, spektrální složení, polarizace, emisní spektrum, excitační spektrum, koherentní vlastnosti, doba dohasínání.[15][14]

### 2.5.2 Fosforescence

Tento jev je do určité míry podobný jevu fluorescence, nicméně liší se v tom, že může excitace trvat déle, než  $10^{-2}$  s. Toho je dosaženo tím, že excitovaný elektron se musí vracet z excitované hladiny prostřednictvím metastabilních hladin, na kterých se nachází, dokud nevyzáří veškerou pohlcenou energii pomocí fotonů. [15]

## 2.6 Využití vodivých polymerů

V dnešní době se vodivé polymery nejčastěji využívají k výrobě kondenzátorů s pevným elektrolytem, protože se tím sníží vnitřní odpor elektrolytu. Dříve byly na vrcholu v žebříčku vodivých polymerů polypyrroly a polyaniliny, dnes se ale jako nejlepší ukazuje PEDOT a to díky své stabilitě, snadnosti výroby vodivosti a také i kvůli tomu, že tato látka není toxická.

Vodivé polymery se často využívají jako elektrody v solárních článcích, dotykových panelech, nebo sklech, které mají chránit před elektromagnetickým zářením, nebo únikem tepla a to díky tomu, že jsou průhledné.

V poslední době se ale stále více mluví o OLED displejích, které mají být postavené na organických elektroluminiscenčních diodách. Tyto displeje mají nižší náklady na výrobu, širší pozorovací úhly, lepší jas, nízká časová odezva a nízký příkon. Myšlenkou je možnost tyto displeje nasazovat na ohebné materiály a tím vytvořit například ohebné obrazovky. OLED displeje se využívají především jak zobrazovací jednotky mobilních telefonů a různých mp3 přehrávačů i televizorů.[1][2]



## 3 Optická vlákna

Optické vlákno je tenká skleněná trubička, která je objímána několika vrstvami různých materiálů. Slouží jako přenosové médium světelných signálů mezi dvěma body. V dnešní době je považováno za nejrychlejší a nejméně ztrátový přenos signálu. Logicky rozeznáváme pouze 2 stavy, svítí a nesvítí. Základní principy byly sepsány kolem roku 1840 a představeny byly o 12 let později.

Využití vláken je mnoho, již výše zmíněný přenos světelných signálů. Nicméně stále více se uvažuje o využití v senzorové optice. Myšlenka vystupuje z úvahy, že samotné vlákno místo aby data přenášelo, slouží k jejich produkovaní. Například měřením různých fyzikálních a chemických změn uvnitř vláken jsme schopni zkoumat spoustu neprobádaných jevů. Vlákná se pro tento účel mohou speciálně upravit. Výhodou takovýchto senzorů je malá hmotnost, malé rozměry a biokompatibilita, odolnost proti elektromagnetickému a elektrostatickému rušení.[7][8]

### 3.1 Princip optických vláken

Optické vlákno se skládá z několika částí. Vnitřní část je nazývána jádrem a slouží pro samotný přenos optického signálu. Vnější část se jmenuje plášť, který zabezpečuje funkčnost vlákna a to i při změnách okolních podmínek (např. vlhkost, nebo prach). Dále se nachází primární ochrana, slouží jako protekce před zničením, případně umožňuje ohýbání samotného vlákna. Primární ochrana je obvykle vyrobena z plastické hmoty. Sekundární ochrana se všeobecně taky nazývá dialektrikem (podobně jak u metalických přenosových medií). Tato část vlákna je vnější ochrannou vrstvou a přichází k přímému styku s okolním prostředím vlákna. Sklo uvnitř vlákna je sklem soustavy  $\text{SiO}_2$  a jedná se tedy o oxidové sklo typu křemičitého. Z chemického hlediska je toto sklo tuhým roztokem.

Základním principem je tzv. jev totální odraz. Dochází k němu na rozhraní dvou prostředí s rozdílným indexem lomu. Pokud světlo prochází z opticky hustšího prostředí do opticky řidšího a daného rozhraní dosáhne pod úhlem menším než je kritický úhel pro navázání světla do vlákna, dojde k tomuto jevu. V takovém případě se proud světla odrazí zpět do opticky hustšího prostředí. V případě vlákna se jedná o jádro. Kritický úhel je maximální možný úhel pro navázání světla do vlákna. Pokud se jeho velikost překročí, tak přenos světla ve vlákne bude neúspěšný. Velikost kritického úhlu je dána poměrem indexů lomu obou prostředí. Index lomu vyjadřuje změnu rychlosti šíření světla při přechodu mezi různými prostředími. Pro úspěšné šíření paprsku je nutno, aby index lomu jádra byl větší než index lomu pláště.

Optická vlákna mají jistá omezení, která se vážou k jejich funkci. Jednou z nich je omezená schopnost ohybu, je možné že v oblasti ohybu nemusí dojít k úplnému odrazu a my tím ztratíme část, nebo i celá data. Každé vlákno má ve svých katalogových hodnotách informaci o maximálním poloměru ohybu.[7][8]

### 3.2 Numerická apertura

Numerická apertura vyjadřuje schopnost optického vlákna navázat z okolí do jádra optický výkon. Jedná se o bezrozměrnou veličinu, a čím víc narůstá její hodnota, tím lepší je schopnost vlákna pro navázání optického signálu.

V praxi nás zajímají ztráty numerickou aperturou, které vznikají na místě spojů mezi dvěma vlákny a mezi vláknem a zdrojem optického signálu. [7]

### 3.3 Některé výpočty pro optická vlákna

Výpočet numerické apertury:

$$NA = n_0 \cdot \sin \alpha \quad (3.1)$$

$$NA = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \quad (3.2)$$

Výpočet úhlu lomeného paprsku  $\alpha'$ :

$$n_0 \times \sin \alpha = n_2 \times \sin \alpha' \quad (3.3)$$

$$\alpha' = \sin^{-1} \left( \frac{n_0 \times \sin \alpha}{n_2} \right) \quad (3.4)$$

Výpočet úhlu dopadu paprsku na rozhraní  $\beta$ : užijeme principu totálního odrazu:

$$\beta = \sin^{-1} \left( \frac{n_1}{n_2} \right) \quad (3.5)$$

Výpočet délky paprsku v jádře:

$$\cos \alpha' = \frac{1}{s} \quad (3.6)$$

$$\rightarrow s = \frac{1}{\cos \alpha'} = \frac{1}{\sin \beta} = \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \times 1 \quad (3.7)$$

Výše zmíněné a další vztahy, které se uplatňují pro optická vlákna, jsou podrobně popsány v literatuře o optických vláknech.[8]

### 3.4 Typy optických vláken

Podle rozměrů, použitého materiálu, výrobního postupu a použití dělíme vlákna na několik druhů.

#### 3.4.1 Jednovidové vlákna

Zkratka SMF (singlemode fiber). Tyto vlákna přenášejí optické signály o vlnové délce 1280-1625 nm. Tato vlákna slouží k přenosu pouze jednoho paprsku (vidu) v daný moment. Toho je dosaženo tak, že vlákno má velmi malý průměr jádra (jednotky mikrometrů), nebo velmi malým poměrným rozdílem indexů lomu jádra a pláště. Používají se pro přenos na větší vzdálenosti (až 100 km bez opakovače-repeateru). Tyto vlákna dosahují největších přenosových rychlostí. V novějších telekomunikačních instalacích jsou převážně využívána jenom tato vlákna, ovšem jejich nevýhodou je to, že jsou náchylnější na ohyb. Pořizovací cena těchto vláken je však vyšší než například u vláken mnohovidových.[7]

#### 3.4.2 Mnohovidové vlákna

Zkratka je MMF (multimode fiber). Využívají především délky vlny o 850 a 1300 nm. Jsou levnější, odolnější a jejich pojení mezi sebou je snazší. Na druhou stranu trpí jevy jako je Disperze. Tyto jevy zvyšují jak útlum vlákna, tak degradaci přenášeného signálu. Postupně se tento problém částečně vyřešil tím, že se zavedla proměnná velikost indexu lomu, který se mění od středu jádra skokově, nebo lineárně. Tyto vlákna se pak nazývají jako Gradientní.

Uvedu příklad Disperze takového vlákna. Představte si, že do vlákna navedete dva světelné signály. První z nich pojmenujeme například signál A, druhý B. Signál A vyšleme do vlákna v čase  $t$ . Druhý v čase  $t+2$ . Jelikož jsou však oba navázány do vlákna pod jiným úhlem, tak i jejich počty odrazů uvnitř jádra budou jiné, a tím i délky jejich dráhy skrz vlákno. Na konci vlákna se může stát, že signál A dorazí v čase  $t_1$  a signál B v čase  $t_1-5$ . Tento jev vede k degradaci signálu na výstupu.[7]

### 3.5 Typy disperzí vláken

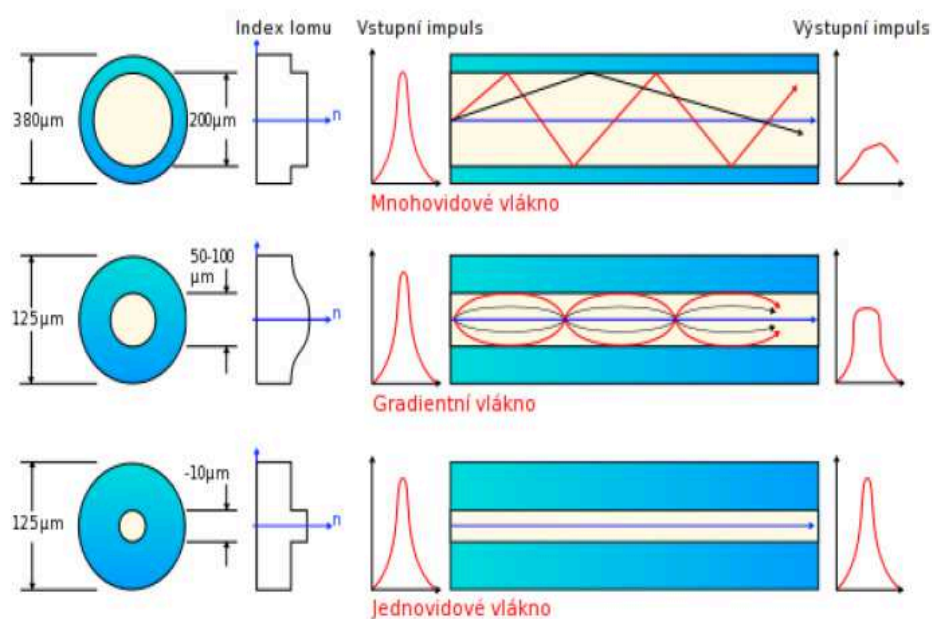
Disperze je parametr popisující vlákno z hlediska maximální přenosové rychlosti. Představme si že vláknem přenášíme obdélníkový signál. Disperze může způsobit znehodnocení signálu při přenosu do takové míry, kdy jej už nebude možno kvalitně přečíst, tzn., že není možné rozlišit přesně stav log 1 a log 0.

U mnohovidových vláken převažuje vidová disperze. Jak bylo popsáno v podkapitole mnohovidových vláken, díky rozdílnému časovému okamžiku přenosu signálů získaný impuls složený z výkonů jednotlivých paprsků přenesených vláknem je odlišný od impulsu vstupního.

Chromatická disperze je způsobena rozdílnou rychlostí šíření dílčích složek zdroje světla (odlišné vlnové délky). Na konci vlákna se jednotlivé složky spektra skládají s časovými rozdíly, tzn. s jiným časovým průběhem, než na začátku vlákna.

S disperzí souvisí parametr šířky přenosového pásma. U optických vláken je definován mezním kmitočtem hranice propustného pásma, při kterém dochází k poklesu přenosové charakteristiky o 3dB.

Na obrázku Obrázek 3.1: jsou znázorněny průběhy optických signálů uvnitř jader jednotlivých typů optických vláken. U jednovidových vláken můžeme vidět, že v jádře se nachází skutečně pouze 1. vid, ze kterého je na výstupu sestaven impuls. U mnohovidového vlákna lze vidět, jak v jádře putuje několik signálů, které mají odlišné délky cesty a ta je přímo úměrná době, kterou putuje. Na výstupu pak vidíme jak je signál skreslený vidovou disperzí. U gradientních vláken můžeme vidět, jak se mění index lomu, je to řešení pro mnohavidová vlákna (snižuje disperzi).[7][8]



Obrázek 3.1: Optické vlákna a přenosy signálů v jádrech

## 4 Zdroje optického záření

Jedná se o zařízení, které je schopno měnit elektrický signál na optický. Jejich hlavními parametry jsou zejména výkon a jeho časový průběh, spektrální charakteristika a koherenční vlastnosti. Existuje několik druhů zdrojů záření.

### 4.1 LD - laser

Název je odvozený z anglického názvu Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. (zesilovač světla pomocí vybuzeného vyzáření světla). Tato zařízení našla mimo jiné velké využití i v lékařské vědě. Svou konstrukcí je značně podobná LED, na jejímž PN přechodu dochází ke změně elektrické energie na světlo. Rozdílem od LED je to, že generované světlo je upraveno na odpovídající vlastnosti světla typického pro laser, tedy má výrazně užší spektrum je monochromatické a koherentní.

Funkce je založena na procesu stimulované emise. Na PN přechodu dochází k injekci elektronů a děr. Doba životnosti těchto nosičů náboje je pro polovodiče typicky několik nanosekund. Ke stimulaci emise dochází v době, kdy do prostředí dorazí foton s energií rovnou rozdílu příslušných energetických hladin před tím, než dojde k rekombinaci.

Velmi důležitým faktorem ovlivňujícím vlastnosti diody je použitý materiál k výrobě. Vhodné je využití polovodičů s tzv. přímým přechodem, protože mají velkou pravděpodobnost k zářivé rekombinaci ať už spontánní nebo stimulované emise. [8][17]

### 4.2 Elektroluminiscenční dioda - LED

Název je opět odvozen z anglického názvu (Light-Emitting Diode - světlo emitující dioda). Je to opět polovodičový světelný zdroj. Dnes se využívají na mnoha místech, jako kontrolní indikátory, nebo tzv. superjasné pro osvětlení v automobilech.

Principem funkce je podmínka, pokud PN přechodem prochází v propustném směru elektrický proud, přechod vyzařuje (emituje) světlo. Toto světlo je nekoherentní s úzkým spektrem. Pásmo spektra záření diody je závislé na chemickém složení polovodiče. Hradlová vrstva má elektrické pole směřující z polovodiče typu N do polovodiče typu P., když připojíme napětí na PN přechod, kde na P připojíme kladný, a na N záporný pól nastane potlačení hradlové vrstvy a přechod se stává propustný (otevřený). V opačném případě, když bychom připojili napětí naopak se PN přechod neotevře a tedy nedojde k průchodnosti diody. Pokud ovšem nepřekročíme její prahové napětí, v takovém případě diodu prorazíme. Když ale proud prochází diodou ve správném (otevřeném) směru, dochází k dopování minoritních nosičů

náboje a po překonání určité vzdálenosti se sloučí s náboji opačného znaménka. Tento jev má za důsledek uvolnění fotonů.

Podle použitých typů materiálů při výrobě získáváme žluté, oranžové, modré, nebo zelené světlo. Ovšem není možné vytvořit diodu s bílou barvou emitovaného světla. U moderních diod se využívá luminoforu, který přetváří buď část spektra, nebo spektrum na spektrum bílého světla.[17][8]

### 4.3 Halogenové žárovky

Jedná se o speciální druh žárovky, dosahující vyšších teplot, což vede ke zvýšené světelné účinnosti, bělejšího světla a delší životnosti. Atmosféra uvnitř baňky obsahuje navíc sloučeninu halového prvku (např. brom, nebo jód). Nepříjemností je však to, že díky křemennému světlu, které je využité, jako baňka dochází k propouštění Ultrafialového záření. Tento jev může způsobit opálení kůže a problémy u lidí s citlivým zrakem. Tento problém je vyřešen přidáním oxidu titaničného, který UV záření blokuje.[18]

## 5 Detektory optických signálů

Jedná se o zařízení, které jsou schopny převádět optický signál (například signál získaný z optického vlákna) na signál elektrický. Typů detektorů je několik například plynové, které pracují na principu ionizace a excitace atomů plynu, nebo moderační obsahující látku účinně zpomalující neutrony. Nejvyužívanější jsou však polovodičové. Ty pracují na principu excitace elektronů. Polovodič zvyšuje svou vodivost na základě dopadu světla.

Fotoelektrický jev vyžaduje co nejlepší vlastnosti u fotodetektoru. Mezi posuzované parametry fotodetektoru patří spektrální citlivost detektoru. Tento parametr určuje odezvu prvku na monochromatický zářivý tok v celém používaném rozsahu vlnových délek.

Dalším parametrem je integrální citlivost detektoru, která specifikuje míru odezvy na celkový dopadající zářivý tok s obecným spektrálním rozložením výkonu.

Detektivita. Číselně vyjadřuje poměr citlivostí detektoru k vlastním šumům.

Voltampérové charakteristiky. Zde je zejména u fotodiod důležitý proud za temna.

Dynamické vlastnosti detektoru. Jsou charakterizovány přechodovou a impulsovou charakteristikou, jako odezvou na jednotkový skok, nebo impuls detekovaného záření a časovou konstantou charakterizující jejich průběh.[8]

### 5.1 PN fotodiody

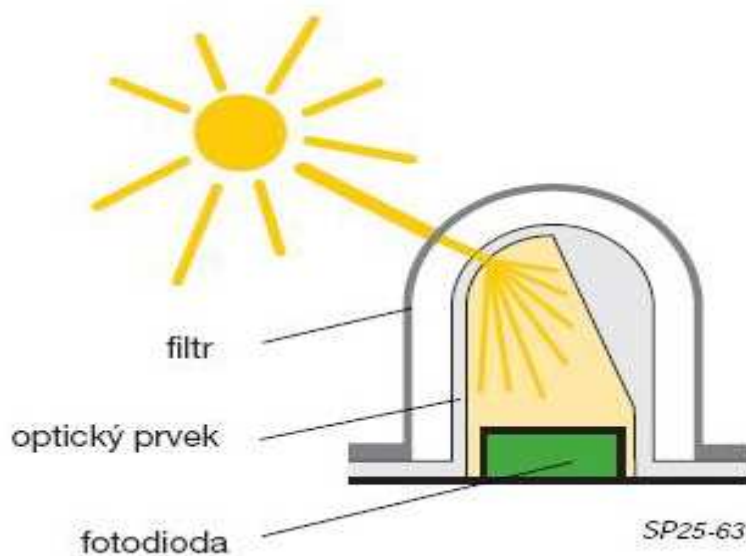
Je to plošná polovodičová dioda, upravená tak, aby do oblasti PN přechodu pronikalo světlo. Vliv osvětlení přechodu lze sledovat v polarizaci diody v jejím závěrném směru, kdy lineárně roste anodový proud, když rovnoměrně zvětšujeme osvětlení. Jedná se tedy o pasivní součástku. Elektrický odpor je v zavřeném směru je závislý na osvětlení.

Světlo, které dopadne na PN přechod odevzdává svou energii. Ta je přejata do elektronů, které se posléze stávají volnými nosiči náboje, který snižuje elektrický odpor polovodiče.[19][8]

### 5.2 PIN fotodiody

Jedná se téměř o stejnou konstrukci jako u PN fotodiody, odlišností je však přidání intrinické vrstvy (má vnitřní příčinu) mezi PN přechod. Takový materiál vyniká svou vodivostí, čímž usnadňuje elektronům jejich přestup přes přechod PN. Citlivost je zde ovlivněna vrstvou přidaného materiálu, nicméně za cenu ztráty odezvy.

Na obrázku Obrázek 5.1: je znázorněn dopad světla na fotodiodu, která proud fotonů následně podle principu převádí na elektrický signál.[19][8]



Obrázek 5.1: *PN fotodioda a dopad světla na PN přechod*

### 5.3 ADP lavinové fotodiody

Jejich citlivost je ještě vyšší, než je tomu u PIN fotodiody, nicméně je za potřeby vysokého napájecího napětí. Jejich konstrukce je náročnější než u PIN. V oblasti přechodu dosahuje intenzita elektrického pole velké hodnoty. Využívají lavinového tvoření nosičů náboje, což znamená, že rychlost samotných nosičů v přechodové oblasti je tak velká, že dokážou generovat nové páry elektron-díra díky nárazové ionizaci. Nové páry způsobí vznik dalších nových párů.[19][8]



## 6 Praktické měření

Úkolem těchto experimentálních měření bylo zjistit, jak se vyvíjí parametry polyanilinových vzorků při stárnutí v čase. Vzorky se skládají z laboratorního sklíčka s PANI a byla vytvořena ve spolupráci s centrem nanotechnologie a fakultou metalurgie a materiálového inženýrství s katedrou chemie. Tyto sklíčka mají rozměry (76mm x 26mm x 1mm), které bylo nejdříve očištěno mýdlovou vodou, poté metanolem a následně opláchnuté destilovanou vodou. Posléze bylo na jedné straně zalepené izolační páskou a vloženo do oxidační směsi pro nanesení vrstvy PANI. Izolační páska zde měla za úkol zamezit nanesení vrstvy na obě strany. Doba reakce, při které došlo k nanesení filmu, bylo 20 minut. Takto vyrobených vzorků bylo dohromady deset. Každý vzorek nese označení PANI1/20/29/1, protože všechny vzorky byly vyrobeny za stejných podmínek. Tyto vyrobené vzorky se od sebe odlišují homogenitou nanesené PANI vrstvy různými vlastnostmi, přestože byly vyrobeny stejným postupem. Měření vzorků má poskytnout co nejpřesnější představu o tom, jak při daném výrobním procesu polyanilinová vrstva stárne.

Na obrázku Obrázek 6.1: jsou vyfocené vzorky se stejným označením, se kterými bylo prováděno měření, za účelem zjištění stárnutí.



Obrázek 6.1: Vzorky se kterými bylo prováděno měření stárnutí

Stárnutí vzorků a jejich následné vyhodnocení jsem provedl z pohledu elektrického odporu vzorků a optické propustnosti. Výsledky byly následně graficky a statisticky zpracovány. Všechna měření byla kontinuálně prováděna až do úplného závěru s rozdílem vzorku č. 10, kdy 2 týdny před koncem měření došlo k jeho znehodnocení, což vedlo k znemožnění pokračování v jeho proměřování.

## 8.1 Měření PANI odporu

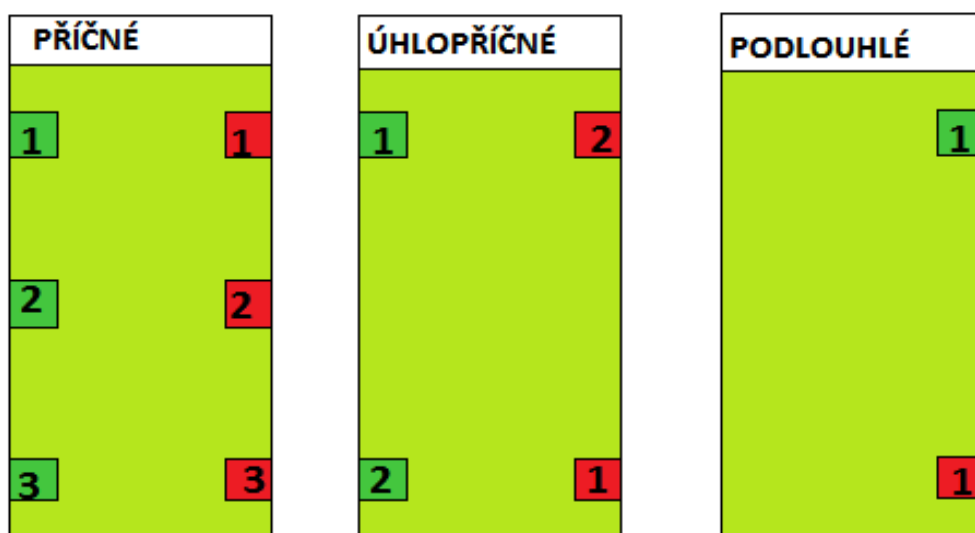
V této části praktického měření se zaměříme na polyanilinové stárnutí z hlediska velikosti elektrického odporu. Odpor byl proměřován při udržení stejných měřících podmínek celkem 28. krát, od 11. 2. 2014, až do 23. 4. 2014. V místnosti měření byly průměrné podmínky, které je možné v grafickém zpracování najít jako Příloha A: následující:

- Teplota  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Tlak vzduchu  $P_a = 1015\text{ hPa}$
- Vlhkost  $\phi = 55\%$
- 

Mezi použité měřicí přístroje a komponenty byly použity:

- Multimeter UNI-T UT70A (0.8%+1digit) – 3 krát nekalibrovaný
- Měřicí kabely 3x červený, 3x zelený zakončeny krokosvorkou
- Vodivá pryž s objemovou rezistivitou  $R = 0,2\Omega/\text{cm}$

Při každém z měření bylo provedeno uchycení vzorků do krokosvorek třemi způsoby. Jako první uchycení bylo Příčné, tedy měření odporu vzorku v příčkách. Příčky byly celkem 3. První na vrchní části vzorku, dále prostřední a poslední na spodní části vzorku. Jako druhé měření pro každý vzorek bylo měření Úhlopříčné. Zde jsme proměřovali odpor vzorku na obou úhlopříčkách. Posledním měřením je měření podlouhlé. Při tomto měření jsme používali pouze jeden multimeter který měřil podélný odpor vzorku. Na obrázku Obrázek 6.2: můžete vidět znázornění uchycení vzorků mezi krokosvorky.



Obrázek 6.2: Způsoby měření odporu jednotlivých vzorků

Souhrnně, výsledkem každého z 28. měření bylo 60. hodnot. Dohromady to činí 1680 hodnot. 840. hodnot pro příčné měření vzorků, 560. hodnot pro úhlopříčné a 280. Hodnot pro podlouhlé.

Jelikož v měření jako takovém docházelo ke kontaktu kovové krokosvorky s tenkým, křehkým laboratorním sklíčkem, docházelo s rostoucím počtem měření k postupnému znehodnocování měřené vrstvy a tím i k nárůstu nepřesnosti měření. Tento jev byl částečně potlačen vodivou pryží, ovšem toto řešení není ideální a to z důvodu, že i přes zmírňující dopad stisku kovové krokosvorky stále vrstvu znehodnocují. Tento negativní jev se projevil i v měření propustnosti. Pro budoucí výzkumy by bylo vhodné vylepšit tento způsob měření, například nahradit krokosvorky za jiný vhodný způsob, jak provést kontaktování mezi multimetrem a vzorkem.

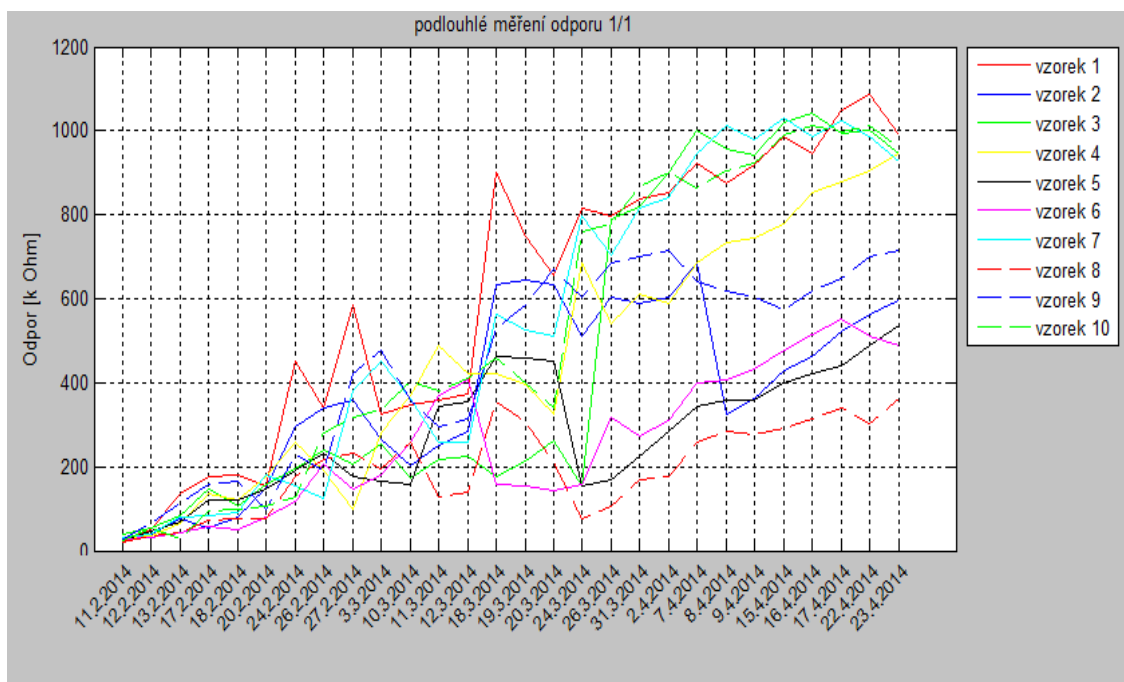
Na obrázku Obrázek 6.3: je k vidění reálná fotografie měřicího pracoviště pro měření odporu



Obrázek 6.3: *Fotografie reálného pracoviště měření odporu*

Všechny Naměřené výsledky byly vyhodnoceny a v tabulkách, které jsou součástí práce na příloženém CD. Dvě z těchto tabulek pro vzorky č. 1. a 2. jsou také součástí práce, jako Příloha B:

Grafické znázornění výsledků na obrázku Obrázek 6.4: pro podlouhlou měřicí metodu je znázorněno na následujícím obrázku. Zaznamenané výsledky jsou vykresleny tak, jak byly změřeny. Dále byly provedeny statistiky měření k získání konečných údajů. Zbylé grafy se nacházejí na příloženém CD.



Obrázek 6.4: Grafické znázornění podlouhlého měření odporu

### 8.1.1 Statistické vyhodnocení naměřených hodnot odporu

Hodnoty, které byly výsledkem měření, jak lze vidět v ukázkovém grafu pro měření podlouhlého odporu jsou velmi chaotické a mají kolísavý charakter. Z tohoto důvodu je žádoucí, aby podrobeny statistickému vyhodnocení.

Úkolem je tedy provést analýzu časových řad. Nejdříve provedeme základní charakteristiku naměřených dat. K tomuto účelu jsem využil programové vybavení Statgraphics.

Naše data nejsou zcela ve stejné vzdálenosti mezi jednotlivými okamžiky sledování, protože měření odporu probíhalo vždy tři dny po sobě následované čtyřdenní pauzou. K posouzení průměrné hodnoty změřeného odporu pro všechny vzorky byly tedy počítány pomocí váženého chronologického průměru, který je dán vztahem:[21]

$$\bar{y} = \frac{\frac{y_1 + y_2}{2} \times d_2 + \frac{y_2 + y_3}{2} \times d_3 + \frac{y_4 + y_3}{2} \times d_4 + \dots + \frac{y_{r-1} + y_r}{2} \times d_T}{d_2 + d_3 + d_4 + \dots + d_T} \quad (6.1)$$

Kde  $d_t$ ,  $t = 2 \dots T$ , představuje délky časových intervalů, které po sobě následovaly.

Následující tabulka obsahuje výpočet váženého průměru pro všechny vzorky, podle jednotlivých měření v jednotkách kilo ohmů. Poslední řádek představuje průměr z průměrných hodnot vypočítaných pro jednotlivé vzorky. Tedy z pohledu střední hodnoty nejvyšší odpor ze všech měřících metod vykazuje metoda podlouhlého měření. Naopak nejnižší byly hodnoty pro střední příčku při měření příčném. Z měřených vzorků, vzorek č. 1. Má nejvyšší odpor a nejnižší odpor má vzorek č. 6. Jednotky hodnot v grafu jsou kilo ohmy.

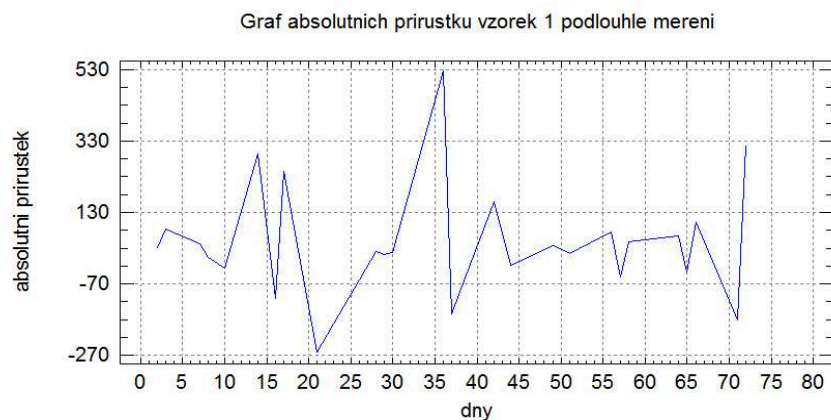
Tabulka 6.1: *Vážený průměr všech vzorků při jednotlivých měření*

vzorek	příčné			úhlopříčné		podlouhlé
	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 3	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 1
1	510	512	529	509,5	301,9	564,3
2	473,6	463	473	392,2	478,1	363,1
3	268,1	204,7	213,2	358	260,4	422,7
4	230,2	426,7	341,2	326,3	413	438,4
5	333,3	352,6	465,6	349,4	374,1	254,3
6	179,4	187,2	340,9	179,8	150,1	232,4
7	228,1	459,5	396,2	256,9	389,3	510,2
8	287,5	179,5	347,7	221	179,5	203,2
9	497,1	344,9	405,3	329,3	339,7	412,5
10	386,4	329,5	320,7	281,8	314,4	508,3
celkem	3393,7	3049,6	3832,8	3204,2	3200,5	3909,4
průměr	339,37	304,96	383,28	320,42	320,05	390,94

Dalším parametrem, který nás zajímá, je průměrný absolutní přírůstek, který udává, jak moc se změnil odpor v čase  $t$ , proti času  $t-1$  a je dán vztahem:[21]

$$\bar{\Delta} = \frac{(y_2 - y_1) + (y_3 - y_2) + \dots + (y_T - y_{T-1})}{T - 1} = \frac{\sum_{t=2}^T \Delta y_t}{T - 1} \quad (6.2)$$

Následující obrázek Obrázek 6.5: ukazuje grafické znázornění absolutních přírůstků pro vzorek č. 1 měření podlouhlé. Ostatní grafy jsou na přiloženém CD. Jednotky odporu v grafu jsou kilo ohmy.

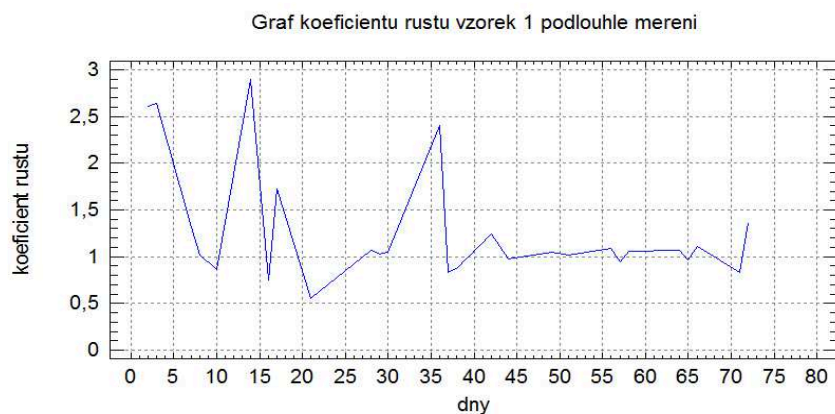


Obrázek 6.5: *Absolutní přírůstky podlouhlé měření vzorku č. 1*

Dále jsem vypočítal průměrný koeficient růstu, což je hodnota, která po vynásobení 100 udává, na kolik procent v čase vzrostla hodnota odporu v průměru, podle vzorce:[21]

$$\bar{k} = \sqrt[T-1]{\frac{y_2}{y_1} \times \frac{y_3}{y_2} \times \dots \times \frac{y_T}{y_{T-1}}} \quad (6.3)$$

Následující graf na obrázku Obrázek 6.6: zobrazuje koeficienty růstu odporu pro měření podlouhlé vzorku č. 1. Ostatní grafy jsou na příloženém CD



Obrázek 6.6: *Koeficient růstu pro podlouhle měření vzorku č. 1*



Následuje tabulkové znázornění vypočítaných průměrných absolutních růstů dat a koeficientu růstů. Jednotka dat v tabulkách je kilo ohm.

Tabulka 6.2: *Absolutní růst dat pro měření odporu všech vzorků*

vzorek	příčné			úhlopříčné		podlouhlé
	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 3	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 1
1	29,8	43,25	39,39	37,18	18,65	43,65
2	36,822	35,9	37,65	33,611	28,57	25,98
3	25,92	17,89	22,05	38,08	18,73	26,62
4	21,68	39,28	19,54	30,62	30,14	35,17
5	24,73	27,1	41,7	29,55	26,18	20,8
6	23,5	22,93	25,42	25,1	16,22	18,48
7	27,13	35,24	22,24	32,14	32,18	36,26
8	23,13	25,35	32,71	12,11	22,58	21,47
9	42,13	14,91	22,1	22,4	22,3	29,8
10	29,8	30,61	22,61	14,5	27,07	38,37
celkem	284,642	292,46	285,41	275,291	242,62	296,6
průměr	28,4642	29,246	28,541	27,5291	24,262	29,66

Tabulka 6.3: *Průměrný koeficient růstu odporu pro všechny vzorky v %*

vzorek	příčné			úhlopříčné		podlouhlé
	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 3	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 1
1	18	19	2,3	8,7	11	5,4
2	7,3	2,8	8,7	12,4	5	12
3	14	10	14	12	31	16
4	35	2	2,9	3	9	9
5	9	3	7	9	8	15
6	3,3	5	14	8	18	18
7	6,9	7,8	5	4	6	10
8	5	5	4	0,9	7,8	12,3
9	0,3	15	13	11	12	12,5
10	3	3	6	4	6	8,3
celkem	101,8	72,6	76,9	73	113,8	118,5
průměr	10,18	7,26	7,69	7,3	11,38	11,85

Z těchto zjištěných údajů lze pro všechny vzorky vyvodit, že změny hodnot ze začátku měření byly nižší než k jeho konci, tohoto faktu využijeme při dalším zpracování údajů. Ze všech vzorků, je tedy vzorek č. 1 nejhorším z hlediska růstu odporu v čase. Vzorek č. 6 naopak nejlepším. Tedy došlo k potvrzení faktů, které plynou z výpočtů váženého průměru. Z měřících metod, metoda podlouhlá ukazuje největší průměrný nárůst 29,7 kilo ohmů za den, nejmenší nárůst naopak byl změřen při metodě úhlopříčné ohmmetrem číslo 2. Variační rozpětí

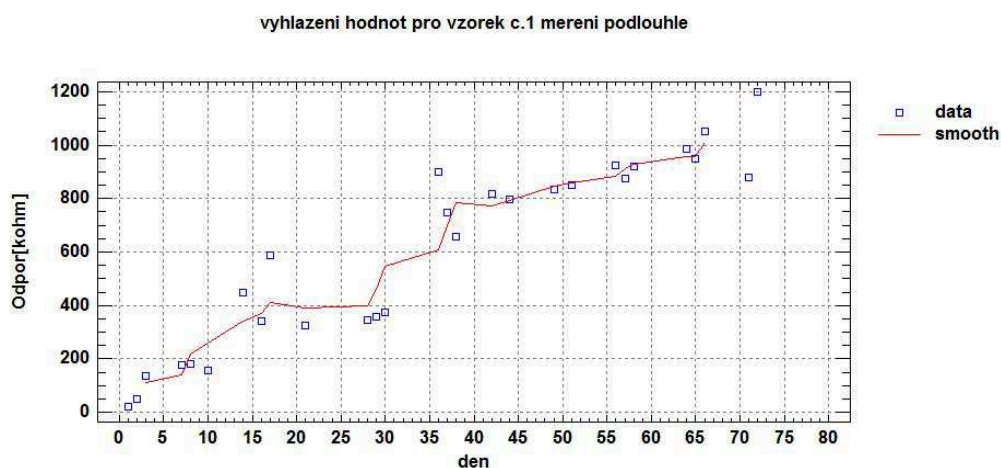
průměrného absolutního růstu je 5,398 kilo ohmů. Což nám říká, že měřicí metody vykazují nárůsty podobných velikostí. Koeficient růstu nám říká, že v průměru nejvíc rostl odpor při měření podlouhlém a to o 11,85% za den. Nejpomaleji rostl odpor měření v prostřední příčce příčného měření a v průměru mezi všemi typy měření 9,28% za den.

Nyní přistoupíme k vyhlazení samotných dat. K tomu jsme využili metodu klouzavých průměrů. Tato metoda slouží k modelování trendové složky a je založena na předpokladu, že časová řada může být vyrovnaná v krátkých úsecích jednou matematickou křivkou, s různými parametry. Metoda klouzavých průměrů a je založena na lineární kombinaci hodnot původní časové řady.

Délka klouzavých průměrů představuje počet členů, ze kterých počítáme průměr. V našem případě tedy 28. Obecně se jako délka označuje  $2m+1$ , kde  $m=1,2,3,\dots$ , což nám zaručuje lichou délku těchto průměrů. Lichá délka je žádoucí z toho důvodu, že při použití délky sudé bychom vyrovnávali časové řady mezi pozorováními, jinými slovy tedy v časových bodech neceločíselné délky, kde bychom neměli navíc žádné pozorování. Všeobecně platí, že čím větší délka klouzavých průměrů, tím lepší vyhlazení, protože dochází k eliminaci více vzdálených od ostatních hodnot, případně vliv odlehklých pozorování.

Aplikace této metody si však bere svou daň. Nová křivka je kratší než původní. Je-li délka klouzavých průměrů  $2m+1$ , ztrácíme vyrovnáním  $m$  hodnot na začátku a rovněž  $m$  nevyrovnaných hodnot na konci časové řady. V mém případě se  $m=2$ . [21]

Následující graf na obrázku Obrázek 6.7: představuje vyhlazení hodnot vzorku č. 1., pro měření podlouhlé. Položka data představuje změřené hodnoty a položka smooth vyhlazenou křivku. Ostatní grafy vyhlazení hodnot pomocí metody klouzavých průměrů jsou na příloženém CD.



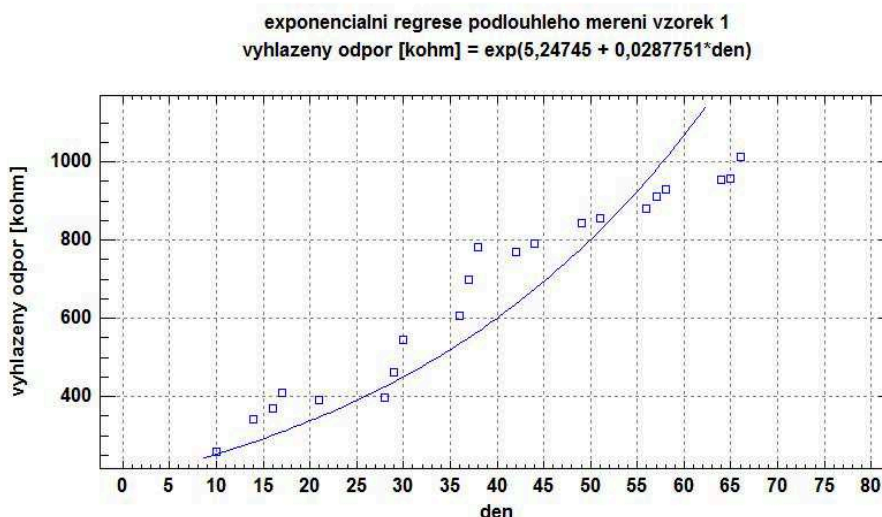
Obrázek 6.7: Vyhlazení měřených hodnot odporu podlouhlého měření pro vzorek č. 1



Po vyhlazení dat pomocí klouzavých průměrů, jsem dále provedl regresi dat za pomocí metody nejmenších čtverců. Jedná se o matematicko-statistickou metodu, které slouží pro aproximaci zkoumaných dat. Nejmenší čtverce znamenají, že řešení má minimalizovat součet čtverců odchylek vůči každé rovnici. V podstatě jde tedy o to, abychom byly schopni aproximovat měřená data křivkou, která nejlépe popisuje jejich charakter. Jelikož data vykazují velký rozdíl růstu zejména při počátku měření, než k jeho konci, což bylo zjištěno dříve, hodí se pro jejich proložení křivkou nejlépe křivka exponenciální. Cílem tedy bylo vyhledat křivku danou rovnicí:

$$y = e^{(a+b \times X)} \quad (6.4)$$

Následující graf obsahuje proložení měřeného odporu exponenciální křivkou danou rovnicí pro vzorek č. 1., pro podlouhlé měření. Body v grafu představují data analyzované pomocí metody klouzavých průměrů. Všechny grafy, jsou na přiloženém CD.



Obrázek 6.8: *Proložení měřených dat křivkou pomocí metody nejmenších čtverců vzorek č. 1 podlouhlé měření*

Pro takto získané údaje jsme dále, zjistili korelační koeficienty pro jednotlivé měření všech vzorků. Korelační koeficient je hodnota, která říká, jak dobře je křivka proložena. Představuje bezrozměrnou hodnotu. Čím více leží hodnoty nebo body na přímce, tím více se korelační koeficient blíží hodnotě 1. Tento parametr je dán vztahem:[22]

$$r = \frac{n \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i}{\sqrt{[n \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2]} \sqrt{[n \sum_i y_i^2 - (\sum_i y_i)^2]}} \quad (6.5)$$

Pro lepší interpretaci korelačního koeficientu použijí koeficient determinace, který představuje druhou mocninu koeficientu korelace vynásobeného 100 a udává, v kolika procentech se aproximovaná hodnota blíží ideálnímu umístění na křivce.

Tabulka 6.4: *Koeficienty determinace vzorků pro jednotlivá měření v %*

vzorek	příčné měření			úhlořičné		podlouhlé
	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 3	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 1
1	91,46	86,10	82,92	68,91	34,93	85,72
2	86,93	89,95	87,61	84,82	73,94	63,48
3	95,91	92,66	88,02	91,90	92,82	90,00
4	95,25	92,46	90,75	77,57	84,74	93,30
5	96,03	78,09	84,59	82,21	79,57	72,81
6	86,86	96,23	92,74	91,28	88,05	80,33
7	73,00	80,10	87,24	71,94	89,38	90,75
8	87,44	96,53	89,92	72,85	78,27	62,01
9	89,64	71,95	74,61	70,80	76,78	79,03
10	92,09	89,84	76,94	53,68	91,46	89,52

Tedy přistupme k analýze hodnot koeficientů determinace, pro jednotlivá měření. K jejímu provedení nám budou stačit základní statistické údaje, které jsou v následující tabulce Tabulka 6.5:.

Tabulka 6.5: *Základní statistické údaje koeficientů determinace v %*

údaj	příčné měření			úhlořičné		podlouhlé
	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 3	ohmetr 1	ohmetr 2	ohmetr 1
střední hodnota	89,459	87,390	85,534	76,596	78,994	80,694
rozptyl	41,747	60,721	31,265	120,385	254,238	116,013
směrodatná odchylka	6,461	7,792	5,591	10,972	15,945	10,771

Z vypočtených hodnot jde vidět, že jsem vhodně zvolil křivku, která reprezentuje měřená data. Jinými slovy všechna změřená data mají exponenciální charakter. Střední hodnota pro všechna měření se pohybuje v rozmezí od 76,6% do 89,5%. Směrodatná odchylka je nejnižší u příčného měření pro ohmetr 3. Nejvyšší pak pro ohmetr č. 2., pro úhlopříčné měření.

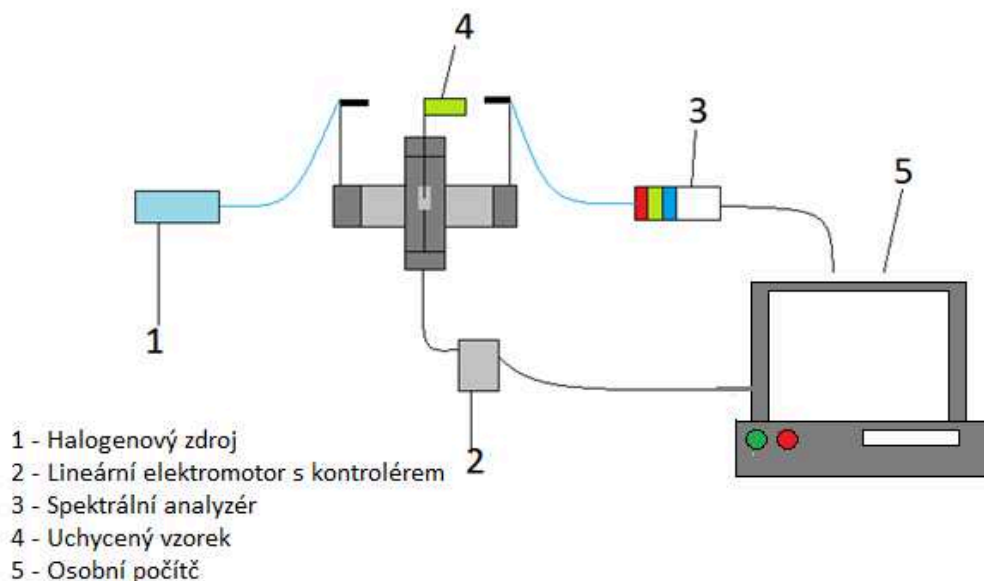
## 8.2 Měření propustnosti

V tomto měření bylo úkolem zjistit, jak se polyanilinová vrstva chová z pohledu propustnosti. Vrstva samotná má totiž nehomogenní charakter. Jinými slovy, vrstva není všude stejná a její tloušťka je různá po celé ploše laboratorního sklíčka. Měření propustnosti vedlo k zjištění homogenity vrstev následně k zjištění, jak tyto vrstvy stárnou. Homogenita vrstvy se určuje jako rozdíl maximální a minimální propustnosti při každém depozitním čase. Měření bylo provedeno s odstupy jednoho týdne celkem 7 krát.

K vykonání měření bylo využito následujících zařízení a komponentů:

- Halogenový zdroj LS-1-LL se spektrálním rozsahem 360-2500nm
- Spektrální analyzátor Ocean Optics USB 650 nekalibrovaný
- Optické vlákna typu SM - 2 krát
- Výškově nastavitelné držáky pro uchycení vláken – 2 krát
- Lineární posuv s kontrolérem
- Osobní počítač
- Držák pro uchycení vzorku

Následující obrázek Obrázek 6.9: představuje schéma soustavy pro měření propustnosti vzorků

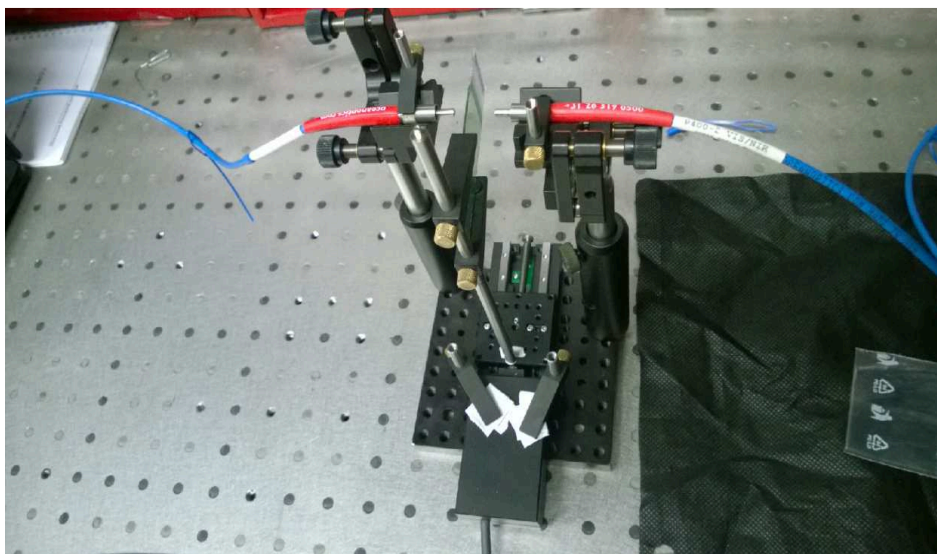


Obrázek 6.9: Schéma soustavy pro měření propustnosti

Každé měření bylo provedeno se všemi vzorky. Vzorek se uchytil do držáku, který byl uchycený na lineárním motoru. Lineární motor byl ovládán pomocí kontroléru, který byl propojen USB kabelem s osobním počítačem, který dával řídicí signály pomocí programového rozhraní APT. Kontrolér byl napájen pomocí adaptéru s napětím 15V. Lineární MTS25-Z8 motor byl dále uchycen na podložku, která sloužila k zajištění stálé pozice jak motoru, tak výškových držáků, pro uchycení optických vláken. Tedy u prostřed podložky se nacházel motor a po stranách držáky. K oběma držákům dále byly uchyceny optické kabely typu SM. Jeden z optických kabelů byl na druhém konci uchycen k halogenovému zdroji NIR. Druhý ke spektrálnímu analyzátoru. Spektrální analyzátor byl dále pomocí USB kabelu propojen s osobním počítačem, který pomocí programu SpectraSuite sbíral hodnoty měřené propustnosti jednotlivých vzorků. Díky rozměrům vzorku bylo měření prováděno ve 3 řadách. První řada ve vzdálenosti přibližně 8,5mm od hrany vzorku, následující u prostřed, tedy zhruba 13mm a poslední řada 17mm. Takto se měřilo po celé délce vzorku s krokem motoru přibližně 2mm. Během krokování motoru byly sbírány hodnoty propustnosti vrstev, což pro každou řadu představovalo 50 hodnot. Tedy 150 hodnot pro propustnost celkově pro jeden vzorek.

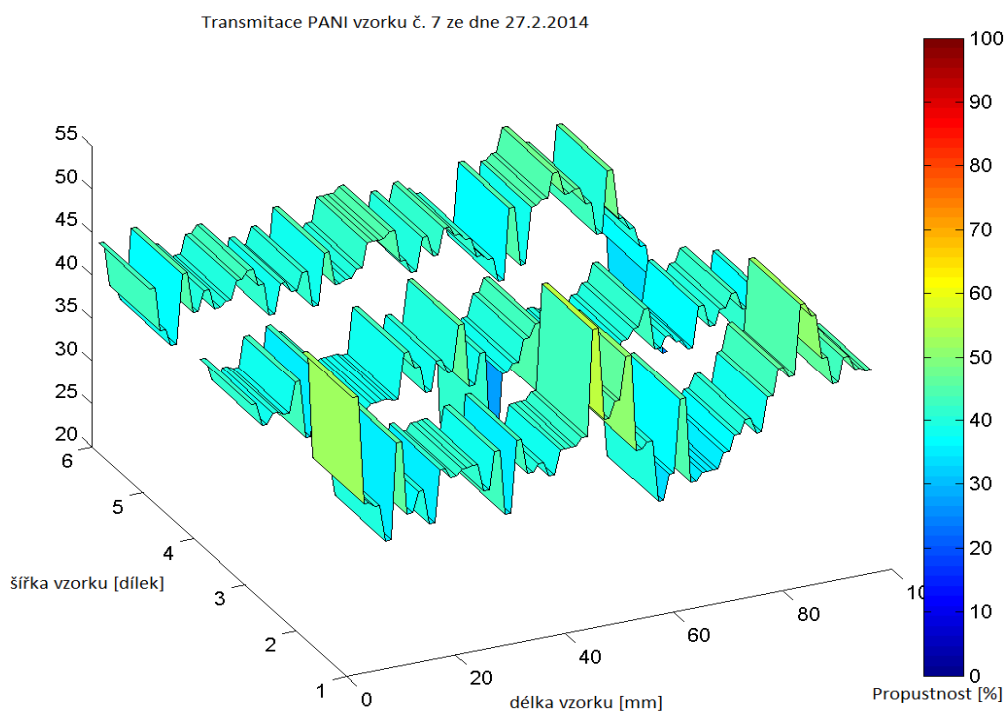
Halogenový zdroj osvětloval vzorek ze strany, na které byla nanesená PANI vrstva. Před započítáním samotného měření bylo samozřejmě nutné nastavit obě vlákna proti sobě tak, aby vlákno na straně spektrálního analyzátoru pohltilo co nejvíce světla. Pak bylo potřebné nastavit integrační čas tak, aby úroveň světla přijímaného spektrometrem byla co nejvyšší a zároveň těsně pod úrovní saturace. Následně se sestava přepnula do módu pro měření propustnosti a znovu se nastavil integrační čas tak, aby byl přijímaný signál na úrovni 100%. Posledním krokem bylo vložit vzorek do držáku tak, aby strana, na které je nanesen PANI film byla natočena proti optickému vláknu na straně halogenového zdroje tak, aby došlo k ozařování dané řady. Každý den před započítáním samotného měření bylo nutné nejdříve začistit optické vlákna z obou stran pomocí speciálních čistících ubrousků a izopropylalkoholu, jinak by došlo ke zkreslení měření díky výskytu nečistot. Nakonec, už stačilo pouze spustit krokování motoru a sběr hodnot spektrálního analyzátoru a hodnoty si zaznamenat. Doba, při které byl proměřen jeden vzorek se pohyblá kolem čtvrt hodiny. Měření bylo prováděné při obdobných podmínkách jako měření odporu vrstev. Měření probíhalo v zatemněné místnosti, což vedlo k přesněji změřeným výsledkům a potlačení rušivých vlivů.

Na obrázku Obrázek 6.10: je fotograficky znázorněné měřicí pracoviště pro měření propustnosti. Je zde patrné připevnění výškových držáků a lineárního motorku k podložce. Také je patrné, že držák pro měřené vzorky byl uchycen přímo na samotném motorku, který byl dovybaven děrnou plošinkou k mechanickému přišroubování.

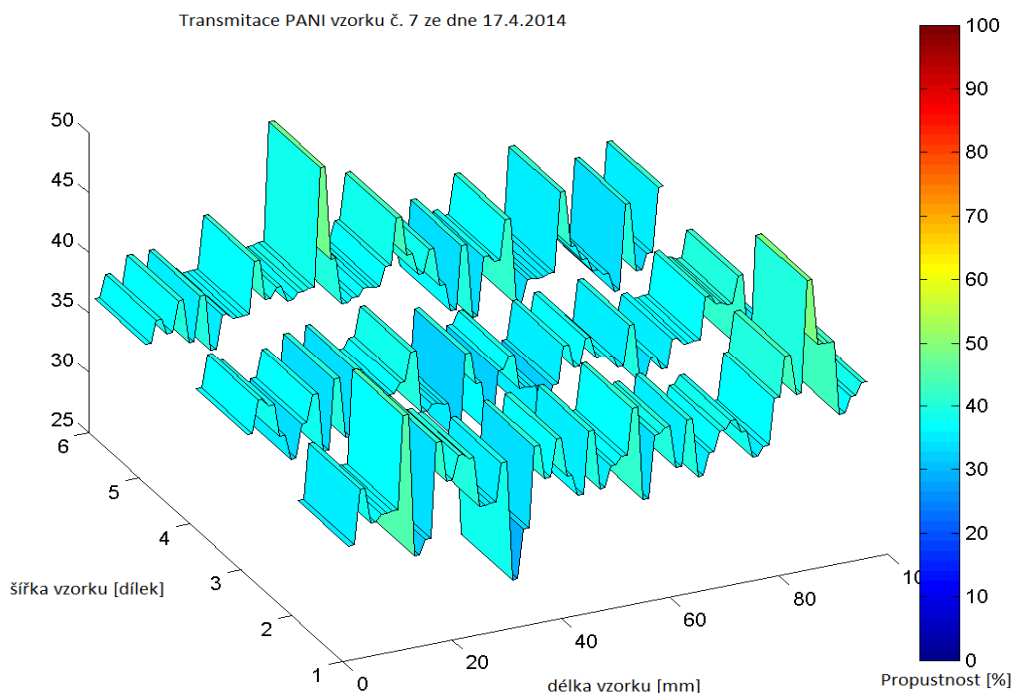


Obrázek 6.10: Fotografie měřicího pracoviště propustnosti

Následující obrázky představují 3D model, který zachycuje homogenitu vrstvy a také samozřejmě její propustnost v procentuálních hodnotách, při prvním a posledním dni měření. Z obrázku Obrázek 6.11: je patrné, že vzorek při prvním měření vykazoval propustnost v rozmezí od 20. až po 55%. Průměrná propustnost tedy činí zhruba 40%.

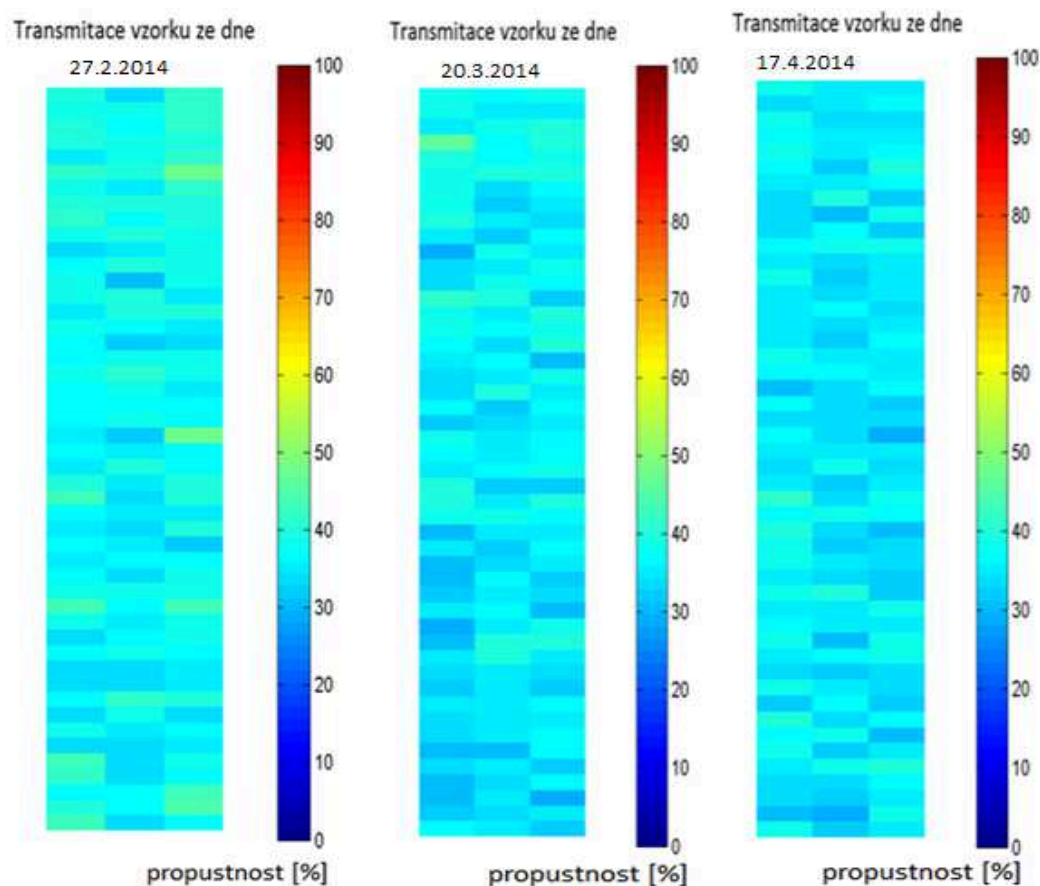


Obrázek 6.11: 3D graf propustnosti PANI vzorku č. 7 ze dne 27.2.2014



Obrázek 6.12: 3D graf propustnosti PANI vzorku č. 7 ze dne 17. 4. 2014

Na obrázku Obrázek 6.12: který zachycuje PANI vrstvu stejného vzorku jako obr. Obrázek 6.11: je patrné, že došlo za dobu zkoumání propustnosti k jejímu poklesu. Rozpětí v tomto případě činí hodnoty mezi 25. až 50%. Průměrná propustnost vzorku na konci měření tedy činí přibližně 32%. Na obrázcích je dále vidět, že v určitých oblastech dochází k značným výchylkám propustnosti. To je vlivem nejen homogenity samotné vrstvy, ale i důsledkem série měření odporu, kde docházelo k částečnému znehodnocení vrstev díky silnému stisku krokosvorek na měřeném vzorku. Opotřebení vrstev mělo také vliv na částečné nárůsty propustnosti. Zpracování ostatních vzorků je na přiloženém CD.



Obrázek 6.13: Šachovnicové znázornění výsledku měření propustnosti pro jeden ze vzorků

Na obrázku Obrázek 6.13: je k vidění jaký dopad má působení času na propustnost vybraného vzorku na začátku měření, pak uprostřed a na konci měření. Je patrný nárůst tmavých oblastí ve všech třech liniích. I zde je však nutno brát v potaz, že s odstupem některých dnů se může pokles propustnosti jevit minimální a to z důvodu znehodnocení vrstev krokosvrkami, jak bylo popsáno dříve.

## Závěr

Úkolem v bakalářské práci bylo posoudit, jakým způsobem se v závislosti na stárnutí mění vlastnosti měřených polyanilinových vzorků. Polyanilin byl vybrán ze široké řady vodivých polymerů a to díky svým dobrým materiálovým vlastnostem. Strukturou práce je popis vlastností luminoforů, vodivých polymerů a dále popsání principů a typů optických světlovodných vláken, popisu optických zdrojů a přijímačů. Mým úkolem bylo sestavit měřicí pracoviště, na základě jejichž výsledků budu schopen popsat stárnutí vrstev na jednotlivých laboratorních sklíčkách.

Způsob výroby a přený popis vzorků se nachází na začátku kapitoly 6. Při měření odporu jsem získal velké množství hodnot, které měly velmi rozptýlený charakter. Bylo to jednak díky neustále se zvyšujícímu stárnutí, ale taky hlavně díky četným měřením, které způsobovaly čím dál víc se zvětšující zkreslení měřených dat díky znehodnocování vrstev. Naměřené hodnoty byly na základě těchto faktů podrobeny statistické analýze pomocí metod míry dynamičnosti, metoda klouzavých průměrů, metoda nejmenších čtverců pro exponenciální regresi a následná analýza korelačních koeficientů. Výsledkem analýz je srovnání vzorků mezi sebou v závislosti na různých měřících metodách. Tato soustava by mohla do budoucna být vylepšena z hlediska uchycení měřících svorek ohmmetrů na křehkých laboratorních vzorcích, což by mělo za následek redukci jevu, který způsobuje zkreslení dat.

Dalším měřením pro analýzu vzorků v čase bylo měření propustnosti. Toto měření mi dalo možnost odhalit homogenitu jednotlivých vzorků, která má jistě souvislost s měřením odporu. Tyto měření byly proto prováděny paralelně. Z měření propustnosti jsme zjistili, jakým způsobem se vyvíjí homogenita samotných vzorků ve třech řadách. Do budoucna by bylo vhodné měřicí sestavu zautomatizovat, což by zmenšilo počet úkonů při jednotlivých měření a mohlo dostatečně zkrátit dobu měření.

Ke konci měřicího období došlo díky značnému opotřebení k poškození jednoho ze vzorků, tedy vzorek č. 10., díky čemuž bylo nemožné na tomto vzorku vykonat poslední měření propustnosti.

Polyanilin má jistě více vlastností, které by se dali měřit a na jejichž základě by bylo možné vyhodnotit jejich stárnutí. Jednou z těchto vlastností by mohlo být vystavení vzorků se stejným složením různým teplotním podmínkám a zkoumat je například z hlediska odporu, čímž bychom dostali porovnání stárnutí vzorků v závislosti na čase a teploty.



## Použitá literatura

- [1] Vodivé polymery pro elektronické aplikace: Diplomová práce. Vodivé polymery pro elektronické aplikace [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2013-12-30]. Dostupné z: [https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/2716/DP\\_Libor\\_Dousek.pdf?sequence=1](https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/2716/DP_Libor_Dousek.pdf?sequence=1)
- [2] Polymery „stručně“. Polymery „stručně“ [online]. 2005 [cit. 2013-12-30]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>
- [3] Polyanilin: vodivý polymer. Vodivé polymery [online]. 2006 [cit. 2013-12-30]. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [4] VODIVÉ POLYMERY A JEJICH VYUŽITÍ V SUPERKONDENZÁTORECH. Vodivé polymery a jejich využití v superkondenzátorech [online]. Brno, 2010 [cit. 2013-12-30]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/1580/Dilom%20T3%20fill.pdf?sequence=1>
- [5] Optoelektronika [online]. Brno, 2003 [cit. 2013-12-30]. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/oks/cz/pdf/skripta.pdf>
- [6] Vodivé polymery - vesmír. Vodivé polymery - vesmír [online]. 2001 [cit. 2014-02-03]. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/files/file/fid/807/aid/5505>
- [7] Optické vlákna. Optické vlákna [online]. 2007 [cit. 2014-02-04]. Dostupné z: <http://www.comtel.cz/files/download.php?id=2562>
- [8] Optická vlákna: VŠB Technická univerzita Ostrava. Goro.czweb.org [online]. 2006 [cit. 2014-02-04]. Dostupné z: <http://goro.czweb.org/download/interest/vlakna.pdf>
- [9] POLYANILIN A POLYPYRROL DVA PŘEDSTAVITELÉ VODIVÝCH POLYMERŮ. *POLYANILIN A POLYPYRROL DVA PŘEDSTAVITELÉ VODIVÝCH POLYMERŮ* [online]. 2001 [cit. 2014-02-15]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
- [10] Progress in Polymer Science. Conductive polymers. 2009. [cit. 2014-04-01].
- [11] Chemická luminiscence luminolu a jeho syntéza ze snadno dostupných chemikálií. Chemicke-listy [online]. 2008 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008\\_11\\_1017-1019.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_11_1017-1019.pdf)
- [12] Co umí elektrony. Cez [online]. 2008 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/nuklearni/k13.htm>
- [13] Zobrazovací systémy. Dmp.spsei [online]. 2006 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://www.dmp.spsei.cz/steblo/crt.html>

- [14] Luminiscence. Techmania [online]. 2007 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: [http://techmania.cz/edutorium/art\\_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=41746f6d6f76e12066797a696b61h&key=1069](http://techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=41746f6d6f76e12066797a696b61h&key=1069)
- [15] Luminiscence. Fc.upol [online]. 2009 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: [http://fch.upol.cz/skripta/zfcm\\_pred/3\\_luminiscence.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/3_luminiscence.pdf)
- [16] Synthetic materials: Ageing of PANI: chemical, structural and transport consequences. 1999, 101 s. [cit. 2014-04-01].
- [17] OPTOELEKTRONIKA [online]. 2011 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: [http://www.outech-havirov.cz/skola/files/knihovna\\_eltech/ea/optoelektronika.pdf](http://www.outech-havirov.cz/skola/files/knihovna_eltech/ea/optoelektronika.pdf)
- [18] Halogenové žárovky [online]. 2014 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <http://www.premiumlight.eu/index.php?page=halogen-lamps-3>
- [19] Fotodetektory [online]. 2008 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <http://www.micro.feld.cvut.cz/home/x34sos/cviceni/Fotodetektory%20pro%20informatiku.ppt>
- [20] Optical dispersion and electronic transition characterizations of spin coated polyaniline thin films. 2010, 6 s. [cit. 2014-04-01].
- [21] Analýza ekonomických časových řad [online]. 2002 [cit. 2014-05-04]. Dostupné z: <http://nb.vse.cz/~arltova/vyuka/crsbir02.pdf>
- [22] Základy statistického vyhodnocení výsledků [online]. 2004 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://cit.vfu.cz/biochemie/CvFaFstatistika.doc>

# Seznam příloh

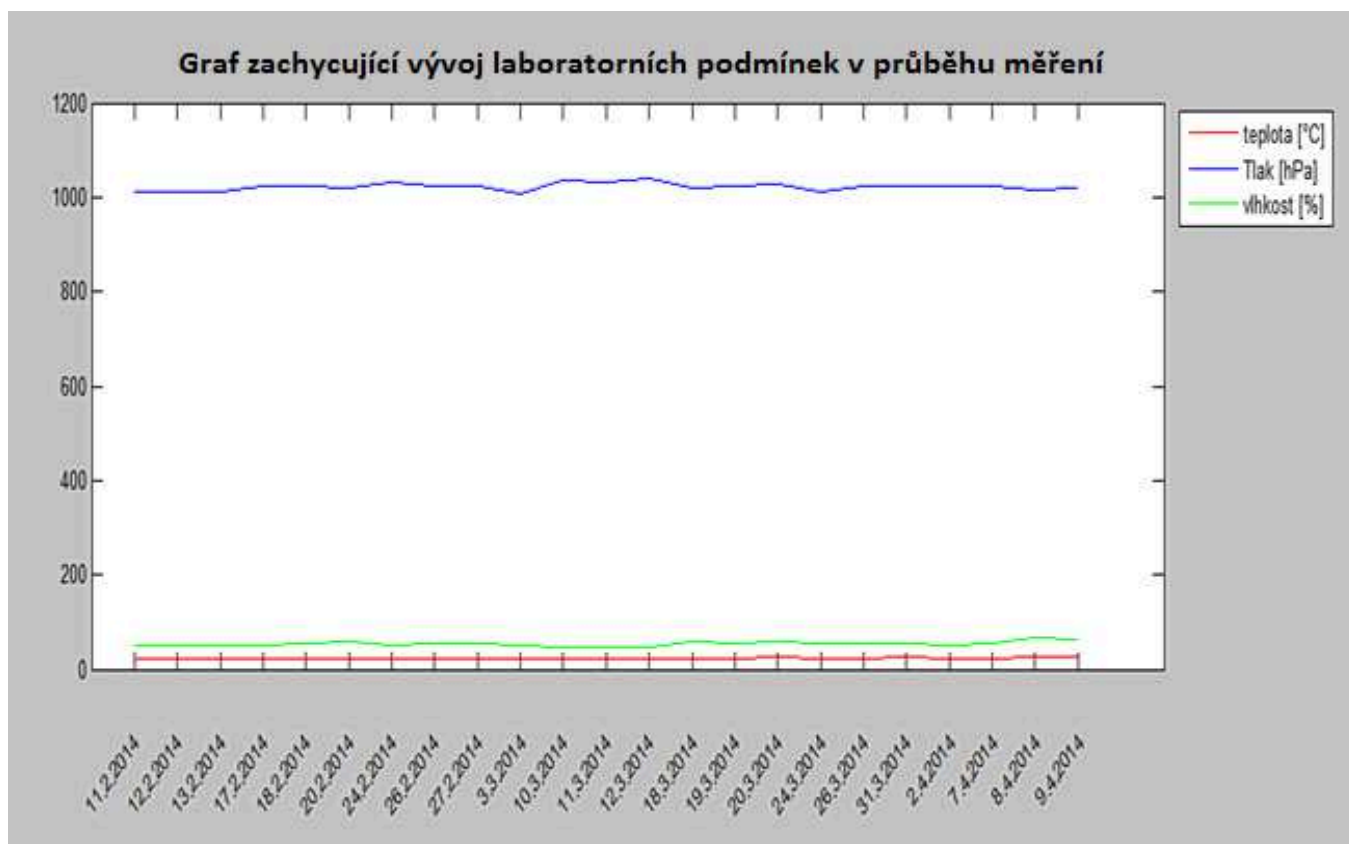
Příloha A:	Graf laboratorních podmínek v průběhu měření .....	Příloha A:
Příloha B:	Tabulky hodnot naměřených odporů pro vzorek č. 1 a 2 .....	Příloha B:

Součástí BP/DP je CD/DVD.

Adresářová struktura přiloženého CD/DVD:

1. Text bakalářské práce ve formátu PDF, soubor:  
Bakalářská práce.pdf
2. Měření odporu, složka:  
Tabulky naměřených hodnot odporu a statistických výpočtů.xlsx
3. Měření odporu\Grafické znázornění naměřených výsledků odporu, složka:  
Ve složce se nachází 6. souborů formátu jpg pro jednotlivé typy měření
4. Měření odporu\Grafy statistické analýzy, složka:
5. Měření odporu\Grafy statistické analýzy\metoda klouzavých průměrů a nejmenších čtverců, složka:  
10. složek pro 10 vzorků, každá obsahuje grafy pro vyhlazení a regresi jednotlivých měření ve formátu jpg.
6. Měření odporu\Grafy statistické analýzy\Míry dynamiky, složka:  
10. složek pro 10. vzorků, každá obsahuje graf absolutních přírůstků a koeficientů růstu ve formátu jpg.
7. Měření propustnosti, složka:  
Obsahuje 7. složek měřených dat propustnosti. Každá složka dále obsahuje 10. dalších složek podle jednotlivých vzorků a každé z těchto složek obsahuje měřené hodnoty všech 3. Řas a příslušné šachovnicové grafy a 3D grafy ve formátu jpg.
8. Měření propustnosti\Program pro vykreslení grafů v Matlabu, složka:  
sample3caxisTransmitace.m

Příloha A: Graf vývoje atmosférických podmínek v měřící místnosti



Příloha B: Tabulka naměřených hodnot odporu pro vzorek č. 1 a č. 2

VOZREK č. 1	11.2.2014	12.2.2014	13.2.2014	17.2.2014	18.2.2014	20.2.2014	24.2.2014	26.2.2014	27.2.2014	3.3.2014	10.3.2014	11.3.2014	12.3.2014	18.3.2014	19.3.2014	20.3.2014	24.3.2014	26.3.2014	31.3.2014	2.4.2014	7.4.2014	8.4.2014	9.4.2014	15.4.2014	16.4.2014	17.4.2014	22.4.2014	23.4.2014
typ měření																												
příčné																												
ohmetr 1	37,3	46,9	59,7	116	120	146	130	241	642	335	340	434	450	415	408	379	752	645	601	632	868	845	825	1025	987	945	1015	1132
ohmetr 2	10,3	19,9	24,6	148	160	185	181	32,6	607	394	398	350	368	611	624	670	684	542	706	802	902	864	912	985	1013	1040	989	1178
ohmetr 3	57,3	24,9	52,4	160	148	94,3	204	253	779	374	368	265	285	750	780	781	585	759	645	741	834	901	935	1046	1074	998	1030	1121
úhlopříčné																												
ohmetr 1	26,1	13,3	31,3	115	99,5	119	331	257	681	494	421	460	460	853	652	462	584	651	700	652	795	806	798	835	860	923	978	1030
ohmetr 2	17,3	42,2	56,3	175	181	147	255	42,9	820	225	302	361	355	698	369	224	798	243	265	241	354	302	326	369	374	412	401	521
podlouhlé																												
ohmetr 1	19,5	50,8	134	177	181	155	450	340	586	325	346	357	375	901	747	656	816	798	836	851	925	874	921	985	947	1050	879	1198

VOZREK č. 2	11.2.2014	12.2.2014	13.2.2014	17.2.2014	18.2.2014	20.2.2014	24.2.2014	26.2.2014	27.2.2014	3.3.2014	10.3.2014	11.3.2014	12.3.2014	18.3.2014	19.3.2014	20.3.2014	24.3.2014	26.3.2014	31.3.2014	2.4.2014	7.4.2014	8.4.2014	9.4.2014	15.4.2014	16.4.2014	17.4.2014	22.4.2014	23.4.2014
typ měření																												
příčné																												
ohmetr 1	21,8	18,1	28,3	128	136	68,3	64,1	125	125	325	402	295	302	538	598	683	857	901	854	792	815	845	869	798	748	803	861	1016
ohmetr 2	8,39	13,1	28,1	84,9	90,6	68,7	41,1	174	40,6	233	198	165	230	520	561	597	901	874	798	812	867	914	890	914	933	900	933	978
ohmetr 3	26,4	38,3	40,8	81,9	89,6	80,6	100	340	193	290	326	203	199	463	542	700	752	801	745	903	914	874	826	898	902	941	874	1043
úhlopříčné																												
ohmetr 1	33,5	12,2	56,2	78	74,9	89,5	94,5	242	160	194	409	333	345	475	526	587	473	502	603	541	617	624	675	724	763	815	852	941
ohmetr 2	13,5	37,7	31,5	60,9	75,6	106	167	294	254	450	486	351	362	436	587	815	855	874	914	846	758	701	732	724	801	887	809	785
podlouhlé																												
ohmetr 1	26,4	38,6	76,4	55,7	80,6	151	297	340	360	264	203	250	285	634	645	632	510	605	587	603	685	325	362	428	462	521	632	728

---